

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

CATÁLISE MICELAR: FALHA DO MODELO DA PSEUDO-FASE PARA
CATÁLISE MICELAR QUANDO O CONTRA ÍON
É O ÍON REATIVO

TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS.

EDUARDO STADLER

FLORIANÓPOLIS

SANTA CATARINA - BRASIL

DEZEMBRO - 1981

ESTA TESE FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE

" MESTRE EM CIÊNCIAS "

ESPECIALIDADE EM FÍSICO-QUÍMICA É APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO.

Fauk Nome

PROF. FARUK ~~JOSE~~ NOME AGUILERA, Ph.D.

ORIENTADOR *Comp.*

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

COORDENADOR

BANCA EXAMINADORA:

Fauk Nome

PROF. FARUK JOSE NOME AGUILERA, Ph.D.

Lavinel G. Ionescu

PROF. LAVINEL G. IONESCU, Ph. D.

Marcos Caroli Resende

PROF. MARCOS CAROLI RESENDE, Ph. D.

À minha esposa Marli
e meus filhos Valéria
e Juliano.

AGRADECIMENTO

- Ao Professor Faruk Jose Nome Aguilera, por sua orientação segura e apoio durante a elaboração deste trabalho.
- Aos Professores Lavinel G. Ionescu e Marcos Caroli Rezende pelas valiosas contribuições e estímulo.
- Aos colegas do Departamento de Química, Pós-Graduação em Físico-Química e em especial ao grupo de pesticidas clorados por terem proporcionado bom ambiente de trabalho e relacionamento de amizade.
- A CAPES, CNPq, FINEP e Universidade Federal de Santa Catarina pelo auxílio financeiro.

RESUMO

As reações de desidrocloração de pesticidas clorados da família do DDT são eficientemente catalisadas por micelas catiônicas de brometo (CTABr) ou hidróxido (CTAOH) de hexadeciltrimetilamônio. Em micelas de hidróxido de hexadeciltrimetilamônio, o contraíon da micela é o íon reativo e portanto não existe interferência de outros tipos de íons.

O CTAOH mostrou-se um catalisador bem mais eficiente que o CTABr, sendo que pelos cálculos das constantes de velocidade na fase micelar, de acordo com o modelo da pseudo-fase de Berezi e Martinek, nos temos uma catálise de 6,0; 3,0 e 2,0 vezes para DDT, DDD e DDM respectivamente.

A adição de KBr inibe a reação sendo que quando a concentração de KBr é semelhante a concentração de CTAOH nos temos valores catalíticos semelhantes aos observados para micelas de CTABr.

Para os cálculos das constantes de troca iônica $K_{Br/OH}$ foi aplicado o modelo de Romsted, sendo que os valores encontrados para estas constantes foram de 0,063; 0,052 e 0,073 usando os dados cinéticos de DDT, DDD e DDM respectivamente.

Valores para as constantes de velocidade das reações que ocorrem na interfase micela-água foram determinadas sendo que obtivemos os seguintes resultados, $(4,44 \pm 1,99) \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$; $(3,68 \pm 0,69) \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ e $(3,43 \pm 0,44) \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ para DDT, DDD e DDM respectivamente.

ABSTRACT

The dehydrochlorination of chlorinated pesticides of the DDT family are efficiently catalyzed by cationic micelles of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTABr) or hydroxide (CTAOH). For the latter ones, the micelle counterion is the reactive ion and there is no interference from other ions.

CTAOH proved a more efficient catalyst than CTABr, and the rate constants in the micellar phase, calculated following Berezin and Martinek's pseudo-phase model, showed a 6,0; 3,0 and 2,0 fold catalysis for DDT, DDD and DDM respectively.

The addition of KBr inhibits the reaction; when the KBr concentration is equal to the CTAOH concentration, catalytic factors similar to those for CTABr are observed.

The ionic exchange constants $K_{Br/OH}$ were calculated following Romsted's model and were 0,063; 0,052 and 0,073 for DDT; DDD and DDM respectively.

The rate constants for the micelle-water interphase reactions were calculated as $(4,44 \pm 1,99) \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$; $(3,68 \pm 0,69) \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ and $(3,43 \pm 0,44) \cdot 10^{-2} M^{-1} s^{-1}$ for DDT; DDD and DDM respectively.

ÍNDICE GERAL

	pag.
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
1.1 - Objetivos	1
1.2 - Micelas	1
1.3 - Catálise Micelar	3
1.3.1 - Testes do modelo da pseudo-fase para catálise micelar	13
1.4 - Exemplos de catálise micelar onde o contra íon é o íon reativo	16
1.4.1 - Hidrólise de Acetais	16
1.4.2 - Substituição Aromática Nucleofílica.	21
1.4.3 - Adição de íons cianeto a íons N-al- quilpiridínio	25
1.4.4 - Reações do p-nitrofenildifenilfosfa- to em fluoreto de cetiltrimetilamô - nio.	29
1.4.5 - Resumo dos estudos de catálise miche- lar	32
1.5 - Resinas de Troca Iônica	34
1.6 - Cromatografia por tamanho molecular	38

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL	40
2.1 - Materiais e Métodos	40
2.2 - Obtenção dos dados cinéticos	41
CAPITULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
3.1 - Propriedades do CTAOH	47
3.2 - Desidrocloração de DDT, DDD e DDM em presen ça de micelas de CTAOH. Efeito da variação da concentração de CTAOH a concentrações constantes de hidróxido	54
3.3 - Efeito do aumento da concentração de hidró- xido de sódio sobre a velocidade da reação a concentrações constantes de surfactantea.	69
3.4 - Efeito da variação da concentração de bro - meto de potássio a concentrações constantes de hidróxido e CTAOH	85
3.5 - Aplicação do modelo de pseudo-fase aos re sultados experimentais	92
3.5.1 - Aplicação do modelo de Romsted para inibição de catálise micelar	102
3.5.2 - Reações de desidrocloração a conce- trações constantes de surfactantes.	107
CAPITULO IV - CONCLUSÃO	109
BIBLIOGRAFIA	110

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Variação da constante de velocidade, com a concentração de CTABr para a hidrólise dos diâni- ons 2,6-e 2,4 - dinitrofenilfosfato.....	08
FIGURA 2 - Tratamento quantitativo para a hidrólise do 2,4 - e 2,6 - dinitrofenilfosfato catalisado por CTABr.....	09
FIGURA 3 - Inibição da reação de íon hidróxido com 2,4 - dinitroclorobenzeno a 25° C.....	10
FIGURA 4 - Modelo hipotético de uma micela catiônica mos- trando a localização dos grupos e cabeça, ca- deias de surfactantes. Também mostra a rea- ção que pode ocorrer entre íons hidróxido e o substrato através do limite da interfase.....	15
FIGURA 5 - Hidrólise de acetais do p - nitrobenzaldeido..	17
FIGURA 6 - Hidrólise de acetais do p - nitrobenzaldeido..	19
FIGURA 7 - Reações do 2,4 - dinitro - 1 - cloronaftaleno em surfactantes com contraíons OH e Br.....	22
FIGURA 8 - Reações do 2,4 - dinitroclorobenzeno em surfa- tantes sem adição de NaOH.....	23
FIGURA 9 - Variação da constante de velocidade de primei- ta ordem com CTACN.....	27

FIGURA 10 - Variação da velocidade de segunda ordem com CTABr em 0,005 M de NaCN.....	28
FIGURA 11 - Constante de velocidade para reação do p - nitrofenildifenilfosfato em pH 9,0 , 25 °C em CTAF.....	30
FIGURA 12 - Efeito da adição de íons fluoreto na reação a pH 9,0, em CTAF.....	31
FIGURA 13 - Espectros de absorção no UV dos compostos DDE e DDT.....	42
FIGURA 14 - Espectros de absorção no UV em EtOH a 25°C dos compostos DDM e DDNU.....	43
FIGURA 15 - Espectros de absorção no UV dos compostos DDD e DDMU.....	44
FIGURA 16 - Determinação da constante de pseudo primeira ordem para a reação de desidrocloração do DDT em CTAOH.....	46
FIGURA 17 - Variação da condutância específica com a concentração de CTABr a 25°C.....	48
FIGURA 18 - Variação da tensão superficial com a concentração de CTAOH a 25°C.....	49
FIGURA 19 - Medidas da condutância específica para a variação da concentração de CTAOH:.....	50
FIGURA 20 - Determinação do tamanho das partículas micelares de CTABr e CTAOH.....	53
FIGURA 21 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição de	

DDT, em presença de CTAOH e CTABr.....	55
FIGURA 22 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDD em presença de CTAOH e CTABr.....	60
FIGURA 23 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDM em presença de CTAOH e CTABr.....	65
FIGURA 24 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDT a varias concentrações de base.....	70
FIGURA 25 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDD a varias concentrações de base.....	76
FIGURA 26 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDM a varias concentrações de base.....	81
FIGURA 27 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDT em CTAOH em função da concentração de CTABr.....	86
FIGURA 28 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDD em CTAOH em função da concentração de Br.....	88
FIGURA 29 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDM em CTAOH em função de concentração de Br.....	90

FIGURA 30 - Variação de $C_D/k_{2\psi}$ para o DDT em função da concentração de CTAOH a 25° C.....	95
FIGURA 31 - Variação de $C_D/k_{2\psi}$ para o DDD em função da concentração de CTAOH a 25°C.....	96
FIGURA 32 - Variação de $C_D/k_{2\psi}$ para o DDM em função da concentração de CTAOH a 25° C.....	97
FIGURA 33 - Gráfico dos valores de $[C_D/k_{2\psi} - \alpha] / C_D$ para a desidrocloração do DDT em função da concentração de CTAOH, a 25 °C.	98
FIGURA 34 - Gráfico dos valores de $[C_D/k_{2\psi} - \alpha] / C_D$ para a desidrocloração do DDD em função da concentração de CTAOH, a 25° C.	99
FIGURA 35 - Gráfico dos valores de $[C_D/k_{2\psi} - \alpha] / C_D$ para a desidrocloração do DDM em função da concentração de CTAOH, a 25°C.	100
FIGURA 36 - Determinação da constante de troca iônica $K_{OH/Br}$ para a desidrocloração do DDT segundo o modelo de Romsted	103
FIGURA 37 - Determinação da constante de troca iônica $K_{OH/Br}$ para a desidrocloração do DDD segundo o modelo de Romsted.	104
FIGURA 38 - Determinação da constante de troca iônica $K_{OH/Br}$ para a desidrocloração do DDM segundo o modelo de Romsted.	105

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA I	-	Efeito micelar sobre a velocidade da reação.	04
TABELA II	-	Efeitos salinos de inibição na catalise micelar.	06
TABELA III	-	Constantes de ligação, constante de velocidade micelar e cálculos de velocidades relativa para constantes de velocidade observada da hidrólise de acetais.....	20
TABELA IV	-	Constantes de ligação determinadas a partir de medidas de solubilidade.....	24
TABELA V	-	Tipos de resinas trocadoras de cátions e ânions.....	35
TABELA VI	-	Grau de seletividade dos diversos cátions e ânions com respeito a resinas catiônicas e aniônicas. Estes valores são tomados com respeito ao H^+ e ao OH^-	37
TABELA VII	-	Propriedades dos substratos de Bio-Gel P.	39
TABELA VIII	-	Propriedades dos gels de Sephadex.	39
TABELA XI	-	Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.	56

TABELA	XII	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.	57
TABELA	XIII	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C.	58
TABELA	XIV	- Constante de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.	61
TABELA	XV	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25° C.	62
TABELA	XVI	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.	63
TABELA	XVII	- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25° C.	64
TABELA	XVIII	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença	

	de CTAOH a 25° C.....	66
TABELA	XIX - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença de CTAOH a 25° C.	67
TABELA	XX - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença de CTAOH a 25°C.	68
TABELA	XXI - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTAOH ...	71
TABELA	XXII - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTAOH	72
TABELA	XXIII - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTAOH	73
TABELA	XXIV - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH	74
TABELA	XXV - Constantes de velocidade de pseudo primeira	

	ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH	75
TABELA XXVI	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH	77
TABELA XXVII	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH.....	78
TABELA XXVIII	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTAOH	79
TABELA XXIX	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTAOH	80
TABELA XXX	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com diferentes concentrações de base em CTAOH	82
TABELA XXXI	- Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com diferentes concentrações de base em CTAOH	83

TABELA XXXII - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com diferentes concentrações de base em CTAOH	84
TABELA XXXIII - Efeito da concentração de KBr sobre a velocidade da reação de pseudo primeira ordem da desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25° C.	87
TABELA XXXIV - Efeito da concentração de KBr sobre a velocidade da reação de pseudo primeira ordem da desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C.	89
TABELA XXXV - Efeito da concentração de KBr sobre a velocidade da reação de pseudo primeira ordem da desidrocloração do DDM com base em presença de CTAOH a 25°C.	91

CAPITULO I - INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos

O objetivo desta dissertação é estudar os efeitos cinéticos de surfactantes em reações de desidrocloração de pesticidas clorados da família do DDT. Especificamente serão estudados os efeitos de micelas de hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH). Tentaremos avaliar a validade da teoria da pseudo-fase, para o caso em que o íon reativo é o próprio contraíon da micela. Para tanto faremos uma introdução onde abordaremos alguns tópicos de micelas, catálise micelar, resinas de troca iônica e cromatografia de filtração molecular.

1.2 - Micelas

O interesse em micelas surgiu em cientistas de diversas especialidades: Química Orgânica, Físico-Química, Bioquímica, Química Farmacêutica, Química de Polímeros, etc. As centenas de aplicações de compostos que formam micelas testificam a importância comercial dos mesmos. Por exemplo, os surfactantes são usados como detergentes, em reações de polimerização, na recupera

ção de petróleo, inibição de corrosão, lubrificantes, na indústria têxtil, beneficiamento de papel, cosméticos e em indústria farmacêutica.

Micelas são agregados de surfactantes¹, os quais são moléculas que possuem grupos de cabeça polares ou iônicas e uma cadeia hidrofóbica² de hidrocarbonetos.

Em soluções aquosas diluídas os surfactantes estão em forma monomérica abaixo da concentração micelar crítica (CMC); aumentando-se a concentração de surfactantes há uma formação de agregados. Em solução aquosa os grupos hidrofóbicos encontram-se no interior da micela e os grupos polares ou iônicos encontram-se em contato com o solvente. a concentração micelar crítica de cresce com o aumento da hidrofobicidade do grupo alquila, por exemplo: a CMC para o brometo de deciltrimetilamônio ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}\text{NMe}_3^+\text{Br}^-$) $6,5 \times 10^{-2}\text{M}$ e para o ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{NMe}_3^+\text{Br}^-$) brometo hexadeciltrimetilamônio é $9,2 \times 10^{-4}\text{M}$. A formação de micelas em água depende do balanço entre as repulsões das cabeças, que tendem a destruir a micela e a atração hidrofóbica que é favorável a formação da micela. Ainda depende das interações com os contraíons para os casos de micelas iônicas. Assim a micelização está associada com a adição de eletrólitos e também com a adição de solutos apolares hidrofóbicos. Micelas iônicas são aproximadamente esféricas, embora a forma mude com o aumento da concentração do surfactante, ou com a adição de eletrólitos ao sistema.

É interessante salientar que apesar de toda a atenção que tem recebido o estudo de micelas, e da quantidade enorme de publicações, ainda não foi possível resolver completamente questões como: forma da micela, penetração de água, aspereza da super

fície, sítios de adsorção, viscosidade interior, conformação da cadeia na micela, número de agregação de monômeros e ligação do contraíon.

1.3 - Catálise Micelar

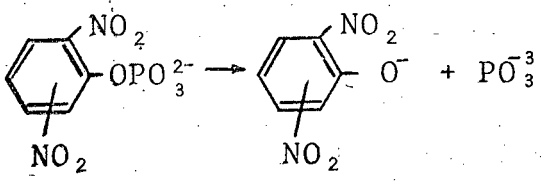
Embora os mecanismos de reações orgânicas tenham sido sempre estudados em soluções homogêneas, há um aumento crescente do interesse em reações químicas que ocorrem na presença de interfases. Este interesse surge em parte porque reações biológicas ocorrem na presença de interfases ou na superfície de enzimas. A maior parte dos trabalhos cinéticos tem sido feito em soluções de surfactantes relativamente diluídas nos quais as micelas são geralmente esféricas.

Em geral, uma micela catiônica catalisa reações de moléculas aniônicas com substratos hidrofóbicos conduzindo ambos os reagentes ao mesmo tempo para a camada de Stern, e inibe a reação de moléculas catiônicas com substratos hidrofóbicos devido a repulsão do reagente catiônico. Existe um equilíbrio rápido entre surfactantes na forma micelar e na forma de monômeros, e os solutos hidrofóbicos estão divididos entre o solvente (normalmente a água) e as micelas. A reação pode ocorrer no meio micelar ou no solvente. A transferência dos solutos da água para as micelas é um processo de difusão, e é portanto muito mais rápido do que as reações químicas geralmente estudadas. O modelo simples de catálise micelar assume que há um equilíbrio de partição entre os reagentes na fase micelar e na fase aquosa. Assim o efeito total na

TABELA I - Efeito micelar sobre a velocidade da reação³.

REAÇÕES

EFEITO MICELAR(*)

REAÇÕES	EFEITO MICELAR(*)		
	Catiônico	Aniônico	Não-iônico
Unimolecular			
 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{OPO}_3^{2-} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{O}^- + \text{PO}_3^{3-}$	+	0	0
$\text{PhCH}(\text{CN})\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ph}\bar{\text{C}}\text{HCN} + \text{CO}_2$	+		
$\text{PhCHBrCH}_2\text{CO}_2 \rightarrow \text{PhCHCH}_2\text{CO}_2^- + \text{Br}^-$	-		
Bimolecular			
$\text{R}'\text{COOR} + \text{OH}^- \rightarrow \text{R}'\text{CO}_2 + \text{ROH}$	+	-	0
$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OPO}(\text{OPh})_2 + \text{F}^- \rightarrow \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^- + (\text{PhO})_2\text{POF}$	+	-	-
$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{OPO}(\text{OPh})_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}^- + (\text{PhO})_2\text{PO}_2^-$	+	-	-

(*) Os símbolos significam; + aumenta; - diminui; 0 nenhum efeito

velocidade da reação dependerá da distribuição dos reagentes na fase micelar e na fase aquosa e portanto a constante de velocidade para a reação será a soma das constantes de velocidade nos dois meios. Alguns exemplos de catálise micelar e inibição são mostrados na Tabela I.

Da análise da Tabela I dois pontos evidenciam-se³:

- 1 - Os efeitos da velocidade sobre reações unimoleculares mostram que as constantes de velocidades no meio micelar podem ser maiores ou menores do que no meio aquoso, dependendo da natureza da reação.
- 2 - Embora as interações coulômbicas sejam importantes, não se podem comparar com as interações hidrofóbicas. Micelas não iônicas inibem muitas reações de substratos hidrofóbicos com nucleófilos aniônicos, provavelmente porque os substratos hidrofóbicos são solubilizados no interior da micela.

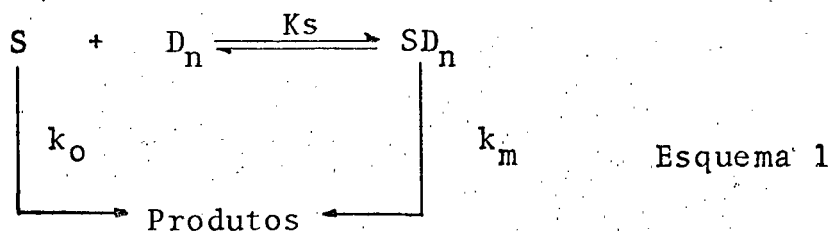
O efeito da adição de sal pode ser racionalizado em termos de competição entre o contraion reativo e o contraion não reativo. A adição de sais reduz a catálise micelar, sendo a inibição maior para sais que cedam contraions hidrofóbicos para a micela. Alguns exemplos destes efeitos salinos podem ser vistos na Tabela II.

TABELA II - Efeitos salinos de inibição na catálise micelar.⁴

$R'COOR + OH^-$	Catiônico $NO_3^- > Br^- > Cl^- > F^-$
$O_2NC_6H_4OPO(OPh)_2 + X^-$ (*)	Catiônico $OTos^- > NO_3^- > Br^- > Cl^-$
$(O_2N)_2C_6H_3F + OH^-$	Catiônico $C_{10}H_7SO_3^- > OTos^- > PhCO_2^-$ $NO_3^- > Br^- > Cl^- > F^-$
$PhC(OEt)_3 + H_3O^+$	Aniônico $R_4N^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$
$CH_2=CHPhOPO(OEt)_2 + H_3O^+$	Aniônico $Me_4N^+ > Na^+ > Li^+$

(*) X = OH, F

O mecanismo da catálise ou inibição micelar de reações químicas pode ser tratado quantitativamente usando-se o modelo abaixo para reações unimoleculares.⁵



S = Substrato

D_n = Surfactantes

Onde k_o é a constante de velocidade para a reação do substrato na fase aquosa na ausência de micelas, SD_n é o complexo micela-substrato, e k_m é a constante de velocidade na fase micelar.

A concentração de micelas, C_m é dada pela Equação 1:

$$C_m = \frac{C_D - CMC}{N} \quad (1)$$

C_D = Concentração de surfactante

N = Número de agregação ou de monômeros na micela

Reações bimoleculares são geralmente estudadas usando-se um excesso de reagentes em comparação ao substrato, portanto as reações são de pseudo primeira ordem. A constante de velocidade com respeito ao substrato para reações uni e bimoleculares k_ψ é dada por:

$$k_\psi = \frac{k_o + k_m K_s C_m}{1 + K_s C_m} \quad (2)$$

Onde: K_s = Constante de associação

A equação (2) prediz que reações catalizadas, o valor de k_ψ vai crescendo para concentrações de surfactantes maiores que a CMC até alcançar um valor constante quando $K_s C_m \gg 1$ e $k_m K_s C_m \gg k_o$. Assim, a altas concentrações de surfactantes, $k_\psi = k_m$.

Combinando a equação (2) com a equação (1) temos:

$$\frac{1}{k_o - k_\psi} = \frac{1}{k_o - k_m} + \frac{1}{k_o - k_m} \left(\frac{N}{K(C_D - CMC)} \right) \quad (3)$$

A equação (3) é semelhante à equação de Lineweaver Burk⁶ aplicada a reações de catálise enzimática. Esta equação permite o cálculo de k_m e K (prevendo que N é conhecido), através do gráfico de $\left(\frac{1}{k_o - k_\psi}\right)$ vs. $\left(\frac{1}{C_D - CMC}\right)$, e tem sido aplicado a um grande número de reações.

Exemplos do uso das equações 2 e 3 são mostrados para

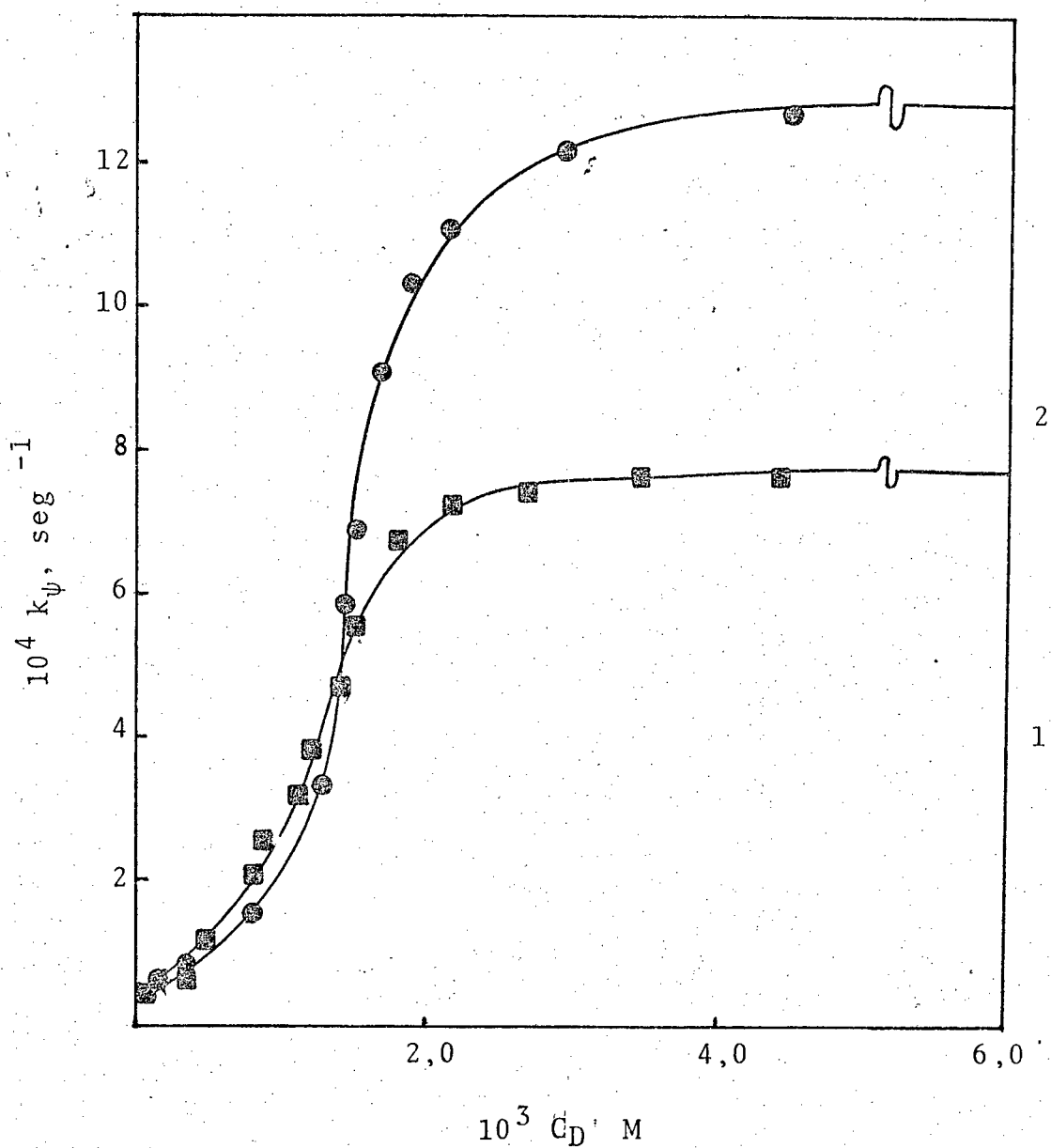


FIGURA 1 - Variação da constante de velocidade, k_p , com a concentração de CTABr para a hidrólise dos diânions 2,6 - dinitrofenilfosfato (■ ■) e 2,4 - dinitrofenilfosfato. (● ●).

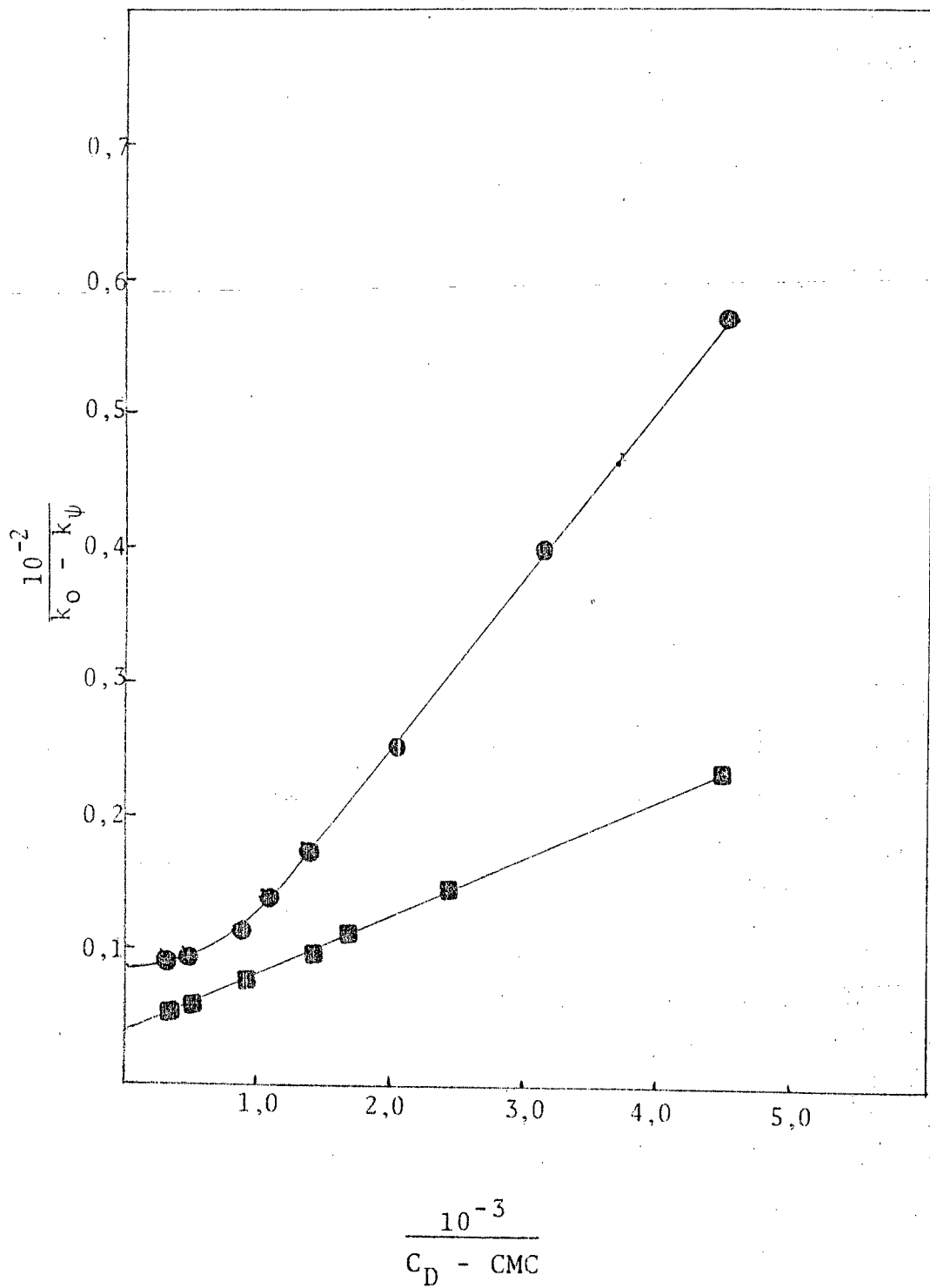


FIGURA 2 - Tratamento quantitativo para a hidrólise do 2,4 e 2,6 - dinitrofenilfosfato catalisado por CTABr (■ e ● sendo n = 5 e 4 respectivamente).

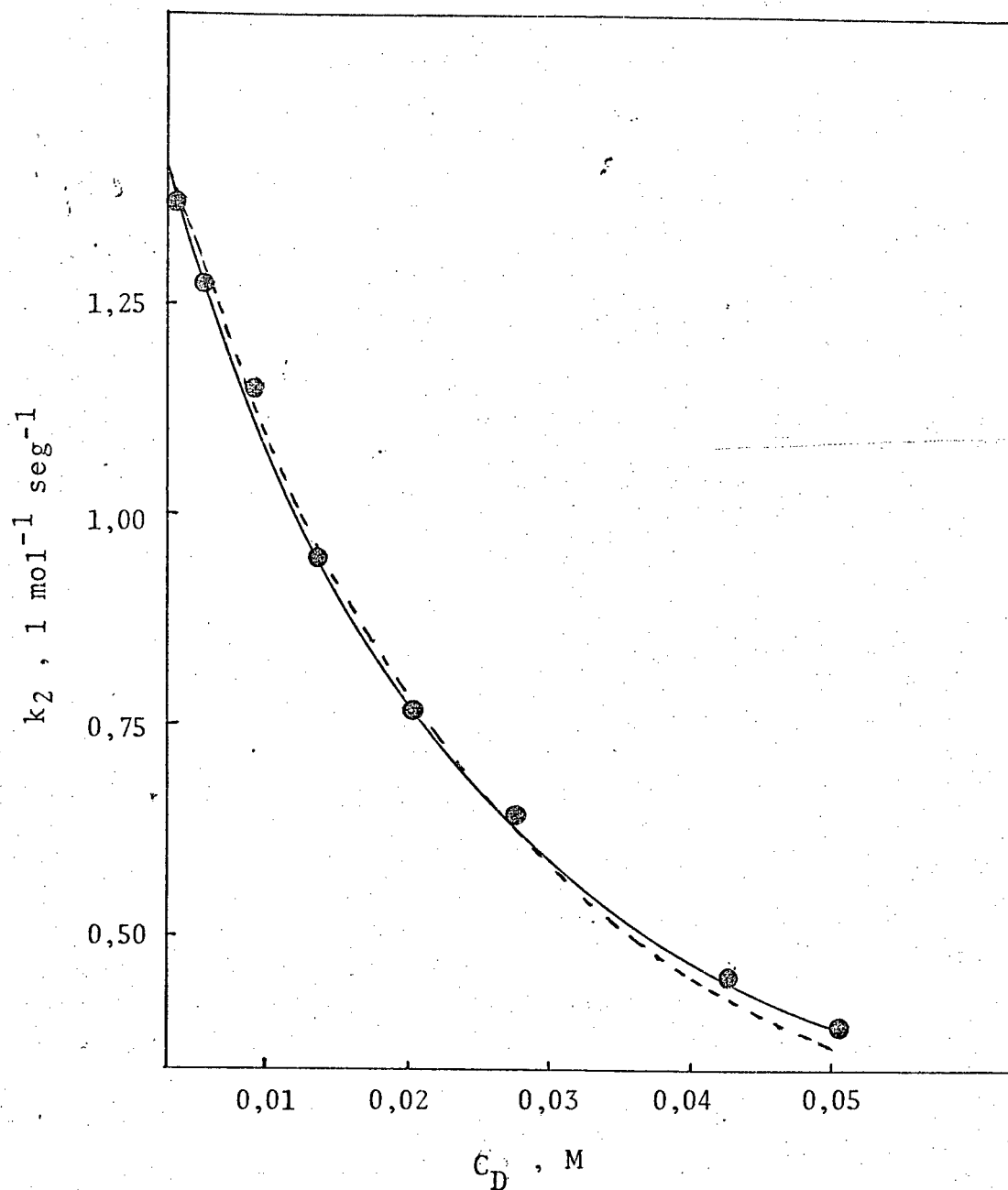


FIGURA 3 - Inibição da reação de íon hidróxido com 2,4 - di-nitroclorobenzeno a 25°C. As linhas pontilhadas são calculadas usando-se os valores de K/N determinados pela Equação 3.

a catálise micelar da hidrólise dos diânions 2,4- e 2,6 - dinitro
fenilfosfato Figuras 1 e 2 respectivamente

Um exemplo da utilidade da Equação 3, é mostrado na Fi
gura 3 para a reação do 2,4-dinitroclorobenzeno com íons hidróxi -
do em presença de laurilsulfato de sódio (NaLS). Os dados experi-
mentais concordam plenamente com a curva teórica.

A partir de 1973, quando foi desenvolvido o tratamento
cinético baseado no modelo de pseudo-fase por Berezin e colab^{12 13}
dores, varios outros modelos teóricos tem sido desenvolvidos
^{14 15 16 17} . Todos estes modelos baseiam-se, num modelo de pseudo-
fase onde a reação pode ocorrer na fase micelar, na fase aquosa, ou
nas duas fases simultaneamente. Uma revisão completa destes mode
los pode ser facilmente encontrada ^{18 19 20 21 22 30 32 33}, portanto so-
mente nos referiremos aos modelos intrinsecamente ligados a este
trabalho. Basicamente as equações usadas no tratamento cinético
do perfil de constantes de velocidade versus concentração de sur-
factantes são derivados da Equação 4.

$$k_{\psi m} = k_2^0 (A)_o (B)_o + k_{2m} (A)_m (B)_m \quad (4)$$

Onde: $k_{\psi m}$ = constante de velocidade de pseudo-primeira
ordem, para solução micelar.

k_2^0 = constante de velocidade de segunda ordem
na fase aquosa.

k_{2m} = constante de velocidade de segunda ordem
na fase micelar.

Os subscritos: m e o referem-se aos reagentes A e B incorporados na fase micelar e na água, respectivamente.

As reações de interesse para nosso trabalho, basicamente podem ser classificadas como reações de um substrato hidrofóbico com um íon univalente, hidrofílico, e de carga oposta ao surfactante. Considerando que a concentração de íons hidróxido na fase micelar depende da concentração de contraíons e da concentração de surfactante, qualquer tratamento quantitativo terá que considerar os fenômenos de intercâmbio de íons na superfície da micela. O tratamento proposto por Chaimovich e Quina¹⁷ é altamente satisfatório para estes fins, e a Equação 5, descreve comportamento esperado para reações bimoleculares.

$$k_{\psi m} = \frac{X_T (k_{2m}/\bar{V}) (K_S K_{X/Y}) (Y_b/Y_f) + k_2^0}{(1 + K_S C_D) (1 + K_X (Y_b/Y_f))} \quad (5)$$

Onde: X_T = concentração total de contraíons
 \bar{V} = volume efetivo por mol de detergente micelizado.
 K_S = constante de ligação
 $K_{X/Y}$ = constante de seletividade
 Y_b/Y_f = contraíons.

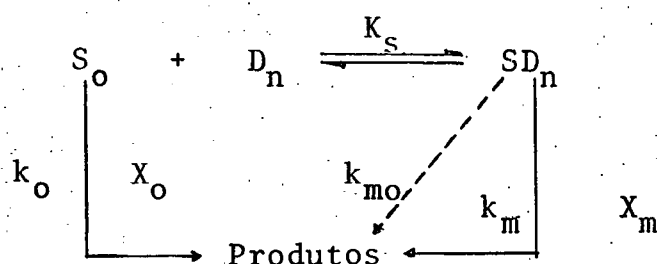
A validade do modelo proposto por Chaimovich e Quina depende da faixa de concentração de surfactante e hidróxido. Recentemente se observou^{20 22}, um desvio importante da teoria de troca iônica, é observada a altas concentrações de base e baixas concentrações de surfactante. Este desvio sugere que uma mudança em reatividade pode ocorrer ou que mais provavelmente uma reação na interfase micela-água contribui significativamente para a

velocidade da reação nestas condições.

Por isto parece interessante analisar os casos dos surfactantes onde o contração da micela é o íon reativo.

1.3 - Testes do modelo da pseudo-fase para catálise micelar²³.

Para reações bimoleculares catalisadas por micelas nas quais o contração é o íon reativo é necessário considerar que a reação possa ocorrer na fase micelar, na fase aquosa ou na interface micela-água.



Onde: S = Substrato

D_n = surfactante micelizado

K_s = Constante de ligação do substrato à micela

k_{m0} , k_m , e k_o = Constantes de velocidade de segunda ordem, para as pseudo-fases micelar-aquosa, micelar e aquosa.

O esquema 2, introduz um caminho possível para a reação que não havia sido considerado ainda, através da fronteira da interface (k_{m0}).

Os modelos de pseudo-fase assumem explicitamente que trocas no tamanho das micelas e na forma não são muito importantes

O efeito de soluções tampões dificultam a interpretação

e por isso são evitadas nas reações.

Uma figura física útil para interpretar os efeitos dos contraíons é baseado no modelo de Stigter's que interpreta o efeito da adição de sal e a tensão superficial da micela²⁴, Figura 4.

Neste modelo assume-se que os contraíons estão distribuídos em uma camada dupla iônica composta de: (1) a camada de Stern, que contem ligações de contraíons mais rígidas. (2) A camada de Gouy-Chapmann, que contem os contraíons restantes soltos arranjando-se de acordo com a distribuição de Boltzmann²⁴ estendendo-se radialmente dentro da fase aquosa.

Os cálculos teóricos de Stigter's sugerem que o potencial através da camada de Stern é relacionado com o aumento da concentração dos contraíons na mesma, correspondendo ao valor de β , que será aproximadamente constante.

Os valores experimentais de β variam entre 0,6 - 0,9 assumindo-se que β seja relativamente insensível à adição de contraíons. Consequentemente, a distribuição entre as pseudo-fases micelar e aquosa dependerá apenas de β para os casos de micelas que possuem apenas contraíons reativos.

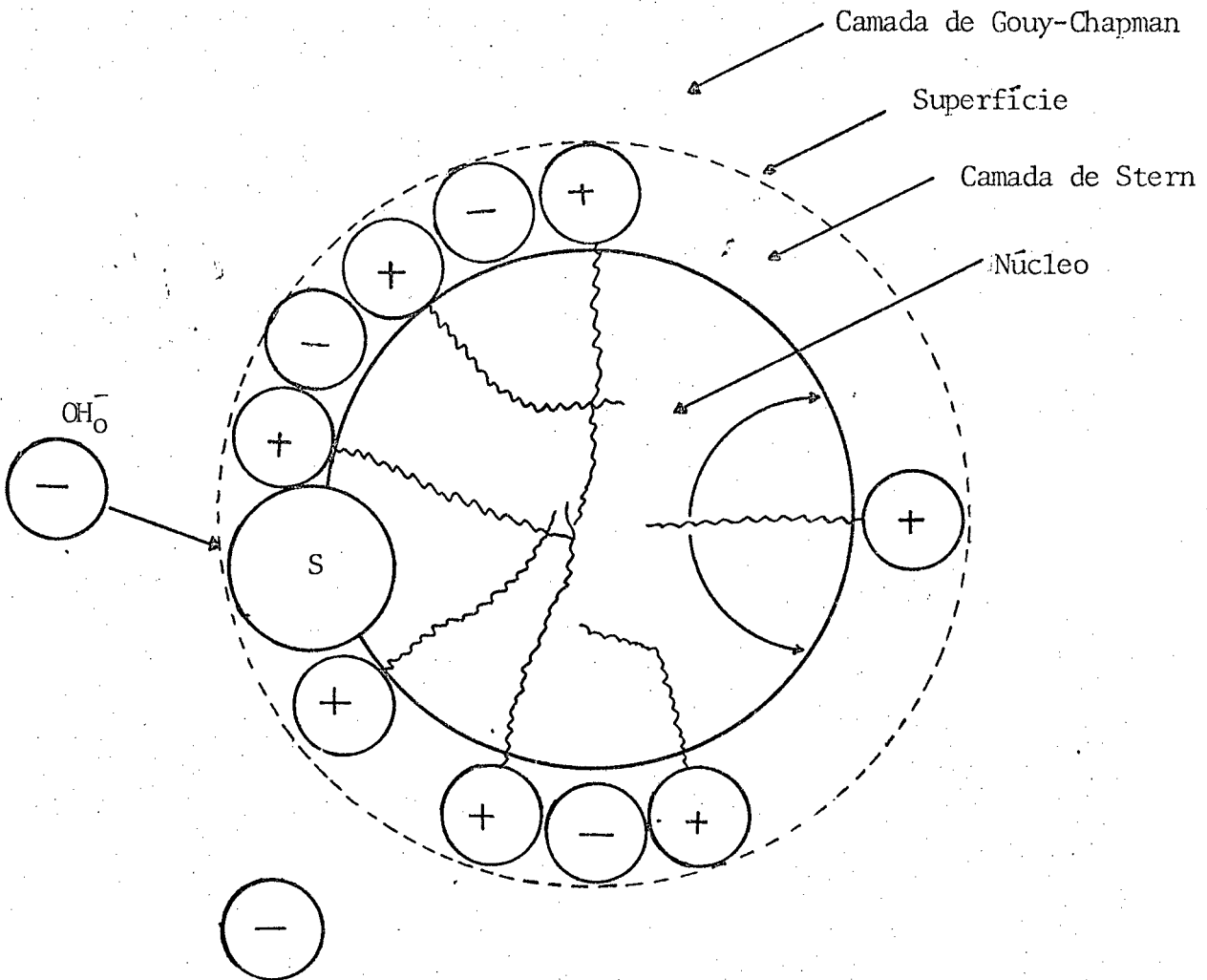
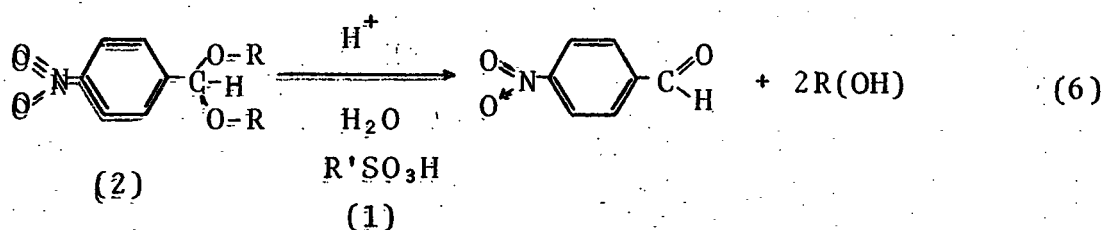


FIGURA 4 - Modelo²⁴ hipotético de uma micela catiônica mostrando a localização dos grupos e cabeça, cadeias de surfactantes. Também mostra a reação que pode ocorrer entre íons hidróxido e o substrato através do limite da interfase.

1.4 = Exemplos de catálise micelar onde o contraíon é o íon reativo.

1.4.1 - Hidrólise de Acetais²³.

As reações estudadas são as de hidrólise do dialquíil acetal do p-nitrobenzaldeído, utilizando micelas de ácidos sulfônicos $R'SO_3H$ (1), reação que está descrita na Equação (6).



R = (a) Me ; (b) Et

R' = (a) C₁₄H₂₉ ; (b) p-C₂H₁₇OC₆H₄ ; (c) p-C₁₂H₂₅OC₆H₄

A Figura 5 apresenta uma variação da concentração de surfactante contra k_ψ para a catálise ácida da hidrólise dos acetais (2) a e b em micelas de ácidos sulfônicos variando-se os grupos R' de (1) de (a) à (c). Em todos os casos os gráficos de constantes de velocidade versus concentrações de surfactante aproximam-se de um platô.

Bunten e colaboradores²³ encontraram que os dados cinéticos concordam com a equação (7).

$$k_\psi = \frac{k_o (H_o^+) + k_m m_H^S}{1 + K_S (C_D - CMC)} \quad (7)$$

Quando todo substrato está incorporado à micela a equação (6) reduz-se a $k_\psi = k_m m_H^S$. Sendo que $m_H^S = \beta$, que é a

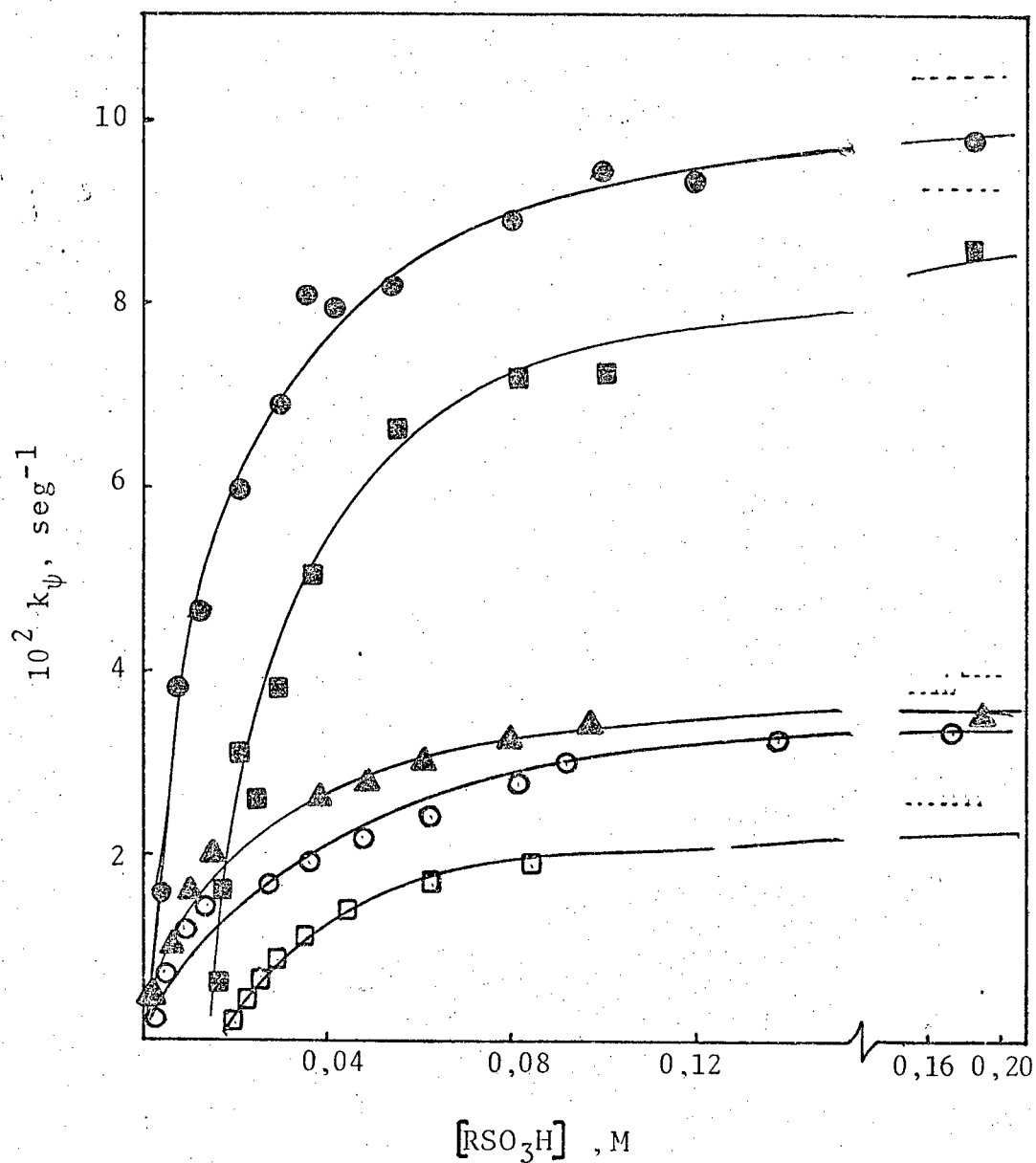


FIGURA 5 - Hidrólise de acetais (2) a e b. Pontos abertos referem-se a a e fechados a b, (\blacktriangle) 1a; (\blacksquare \square) 1 b; (\bullet \circ) 1c. As linhas pontilhadas predizem k_p quando o substrato está totalmente incorporado à micela.

fração do contraíon ligado à micela. O número de contraíons ligados à superfície da micela foram determinados pelos dados de condutância pelo método de Evans^{25 26}.

Contudo para o caso dos íons hidrogênio na micela do ácido sulfônico ArSO_3H ($\text{Ar} = \text{p-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_6\text{H}_4$) ($\text{CMC} = 0,01\text{M}$), devido à grande mobilidade iônica dos íons H^+ , grande parte dos termos da equação de Evans²⁵ podem ser negligenciados, e a expressão é simplificada para:

$$1000 S_2 = (1 - \beta) \Lambda_{\text{H}^+} \quad (8)$$

onde β = fração de contraíons ligados na micela.

Λ_{H^+} = condutância equivalente do íon hidrogênio.

Usando a equação (8) Bunton obteve um valor de $0,75^{23}$ para todos os três ácidos sulfônicos e que não muda significativamente com o aumento da concentração do ácido sulfônico ou com a adição de HCl.

Esta aproximação falha para altas concentrações de surfactantes. No caso de $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ a condutividade específica aumenta rapidamente com a concentração de surfactante na faixa de $0,01$ até $0,1 \text{ M}$ e valor de β é $0,67$. Este aparente aumento na condutividade específica a altas concentrações de surfactantes foi observado antes com muitos surfactantes, e é interpretado como um aumento crescente no grau de ionização da micela chamado de "dissociação retrógrada".

A relação linear entre o recíproco da constante de segunda ordem, k_2 , e C_D concentração de detergentes micelizado derivado da equação (7), pode ser usada para calcular K_S e k_m , e os

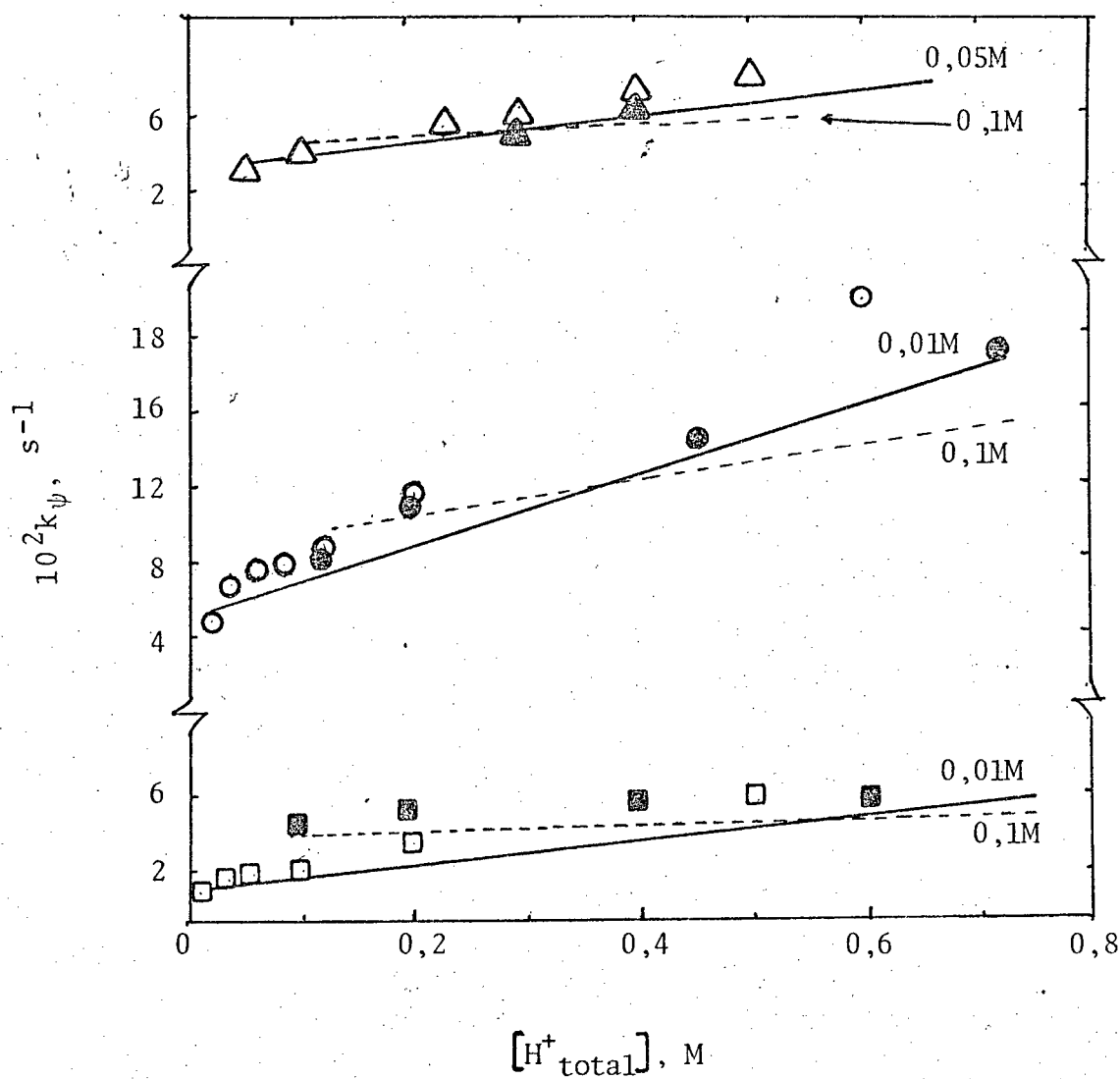


Figura 6 - Hidrólise de acetais 2a, b com adição de HCl: \triangle , 2b 0,05 molar 1b; \blacktriangle , 2a e 0,1M, 1b; \square , 2b e 0,01 M 1c; \blacksquare , 2b e 0,1M 1c. As linhas cheias predizem para as baixas concentrações de surfactantes e as pontilhadas para as altas.

resultados são listados na Tabela III, assumindo-se que a CMC permanece constante.

As curvas da Figura 5 são calculadas usando-se a Equação 6, sendo que a C.M.C. foi determinada por tensão superficial e $\beta = 0,75$ para dados de condutividade, sendo que os valores observados estão na Tabela^{2,3} III, usando-se também como termo de comparação reações feitas em micelas de NaLS, (Sódio Lauril Sulfato).

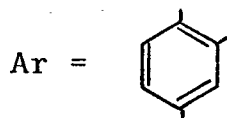
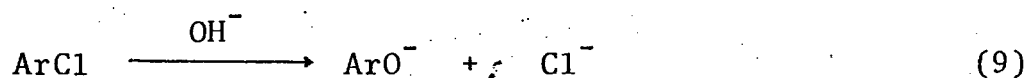
TABELA III - Constantes de ligação, constante de velocidade micelar e cálculos de velocidades relativa para constante de velocidade observada da hidrólise de acetais.

surfactante	substrato	K_s, M^{-1}	k_m, s^{-1}	$\frac{10^3 k_{2m}}{M s^{-1}}$	k_{2m}/k_0
$C_{14}H_{29}SO_3H$	2b	73	0,042	5,9	0,020
$p-C_8H_{17}OC_6H_4SO_3H$	2a	27	0,029	4,1	0,055
	2b	36	0,101	14,1	0,049
$p-C_{12}H_{25}OC_6H_4SO_3H$	2a	37	0,041	5,7	0,076
	2b	91	0,115	16,1	0,056
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	2b		0,096	13,4	0,046

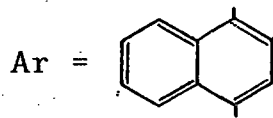
Bunton observou^{2,3} que as constantes observadas aumentam linearmente com a adição de ácido clorídrico, porém o aumento é muito pequeno para poder considerar uma reta cinética diferente Figura (6) e as soluções de surfactantes tornam-se progressivamente mais viscosas com a adição de ácido e são gelatinosa acima de 1 molar de HCl impedindo medidas de velocidade confiáveis.

1.4.2 - Substituição Aromática Nucleofílica^{2 3}

Foram estudadas as reações de substituição nucleofílica aromática de cloro arilas para substratos onde:



(a)



(b)

Estudou-se o efeito de adição do surfactante:



(c) X = OH ; (d) X = Br

e o efeito da adição de NaOH e NaBr na velocidade de reação.

Embora o modelo simples de cinética na pseudo - fase²⁹ seja satisfatório para a hidrólise de acetal, ele é falho para as reações de substituição aromática nucleofílica em soluções de hidróxido de sódio no caso em que o surfactante é o hidróxido de p-octiloxibenziltrimetilamônio. ($\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{OH}$).

É falho devido ao aumento constante de k_ψ com o aumento da concentração do surfactante até que tenha-se fortes evidências de que o substrato esteja completamente ligado à micela, e também devido ao grande aumento de k_ψ com a adição de OH^- , embora as reações de substituição aromática nucleofílica sejam muito lentas na ausência de surfactantes, sendo que as constantes de velocidade a 25°C são para (a) $1,42 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ e $6,4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ para (b).

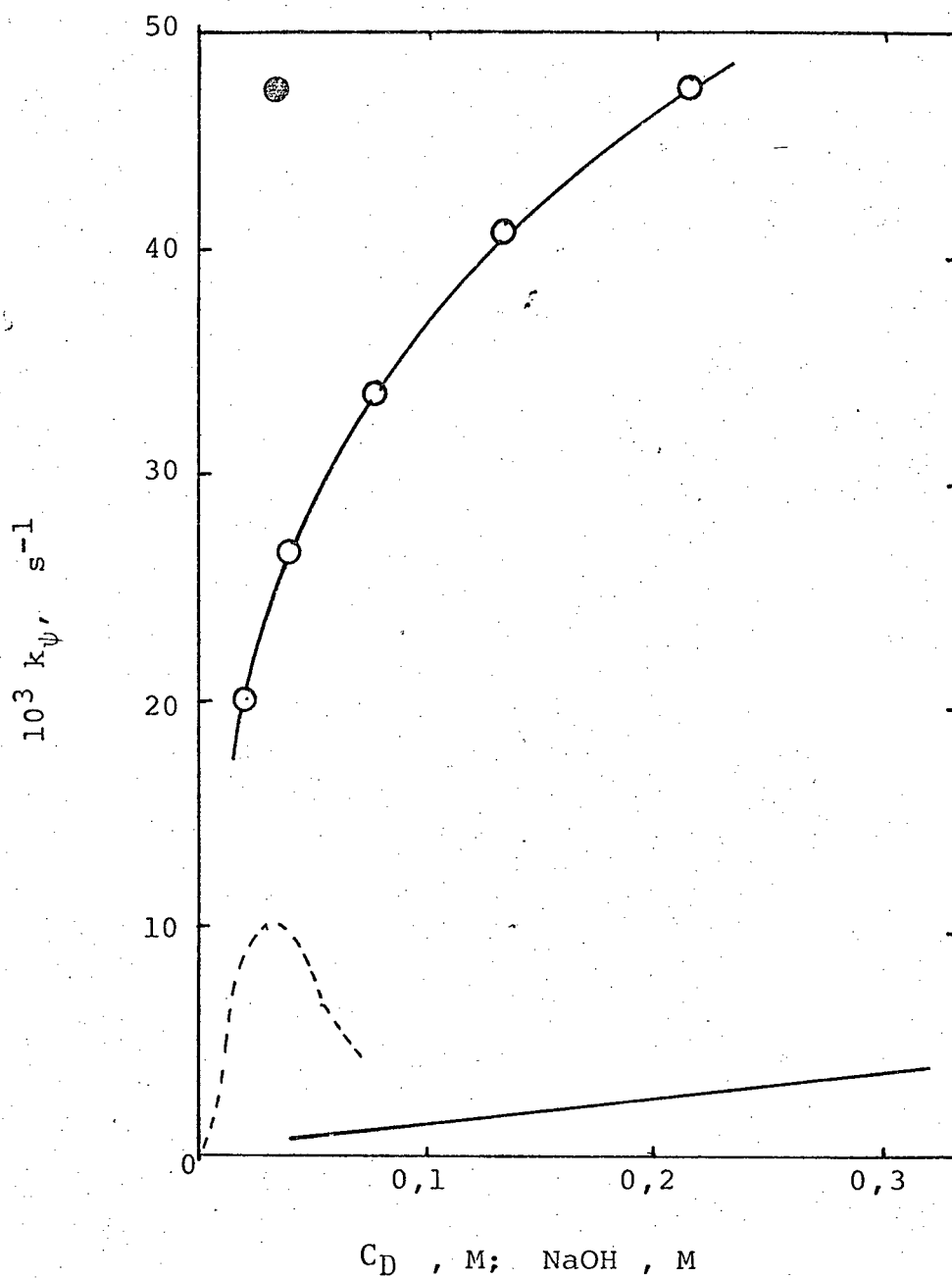


FIGURA 7 - Reações do 2,4-dinitro-1-cloronaftaleno (b) em surfactante (c): O O; ● sem adicionar NaOH; 0,185 M NaOH, linhas pontilhadas, reação de (b) em surfactante (d) e 0,05 M NaOH. Linha cheia reação em 0,05 M NaOH na ausência de surfactante^{2,3}.

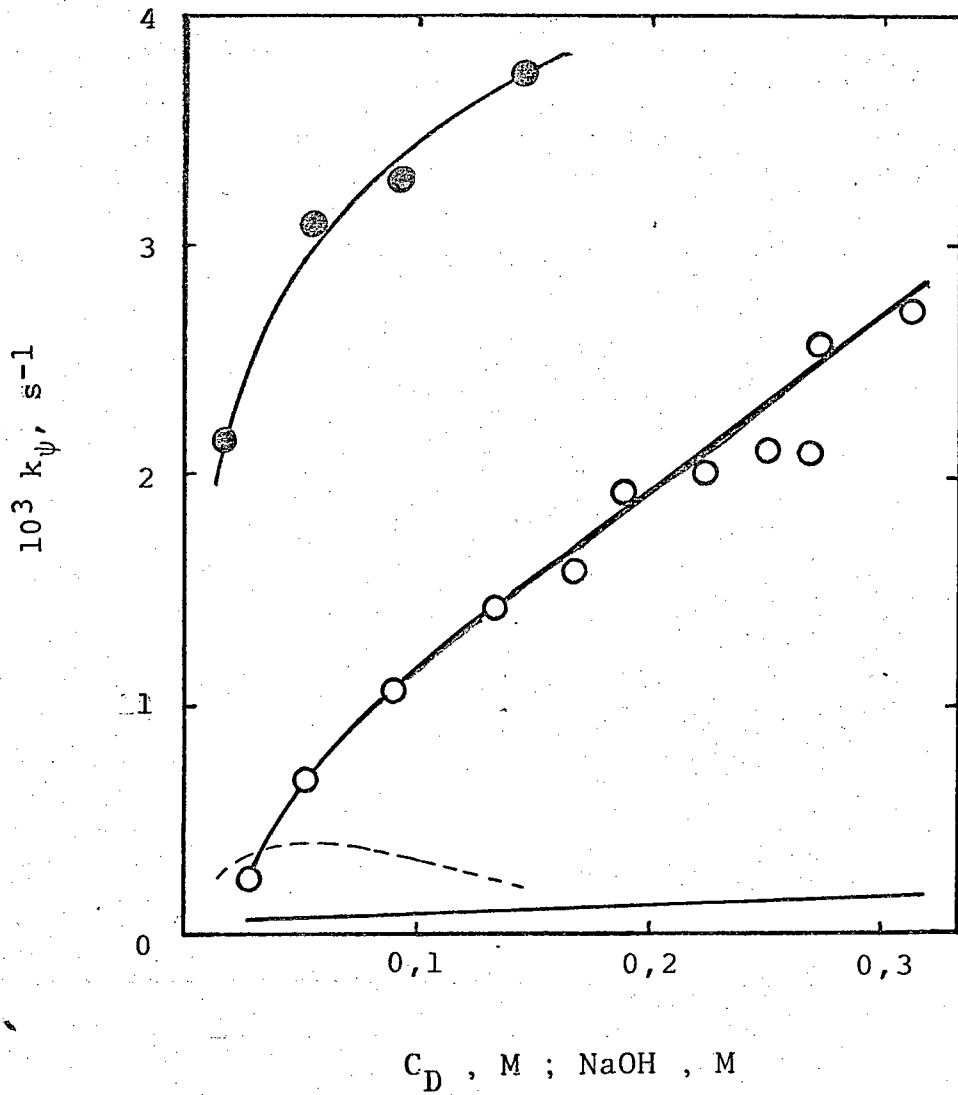


FIGURA 8 - Reações do 2,4-dinitroclorobenzeno (a) em surfactantes (c): ○ ○, sem adicionar NaOH; ● ● 0,5 M NaOH, linhas pontilhadas reação do (a) em surfactante (d) e 0,05 M NaOH. Linhas cheias, reação em 0,05 M NaOH na ausência de surfactante^{2 3}.

TABELA IV - Constantes de ligação determinadas a partir de medidas de solubilidade ^{2,3}.

Substrato	surfactante ;		
	CTABr	(c)	(d)
2,4 - dinitroclorobenzeno	75	91	
2,4 - dinitro-1-cloronaftaleno	1610	1640	
1-nitronaftaleno	1930	1660	1000

Bunton assumiu um caminho adicional para a reação com constante de velocidade k_{mo} indicada pela linha tracejada no Esquema 2 e ilustrado na Figura 4. A constante de velocidade k_{ψ} para este caso é:

$$k_{\psi} = \frac{k_o + k_{mo} k_s (C_D - CMC) CMC + \alpha (C_D - CMC) + k_m K_s (1 - \alpha) (C_D - CMC)}{1 + K_s (C_D - CMC)} \quad (10)$$

A altas concentrações de surfactantes:

$$k_{\psi} = \alpha k_{mo} C_D + k_m (1 - \alpha) \quad (11)$$

Segundo a Equação (11) k_{ψ} aumenta linearmente com C_D (Figura 7 e 8). Os aumentos das velocidades pela adição de íons hidróxido são muitas vezes atribuídos somente ao aumento da concentração de íons hidróxido na superfície da micela, saturando-se simplesmente a superfície da micela não deveríamos observar aumento na velocidade da reação.

Está implícito que as estruturas das micelas não deveriam variar com as mudanças de concentrações dos reagentes, ou que uma mudança na estrutura não afeta a constante de velocidade na pseudo-fase micelar.

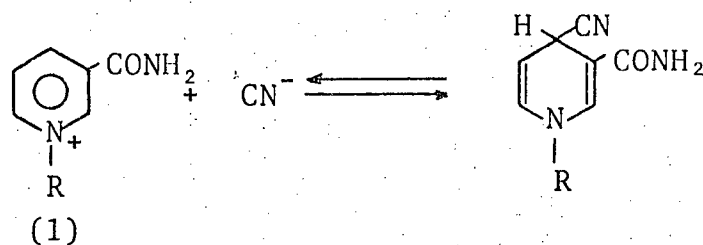
As evidências de acordo com a Tabela VI, sugerem que os dinitrohaloarenos ligam-se fortemente a micelas catiônicas deslocando o contraíon.

Quando temos mistura de contraíons, o modelo simples para catálise micelar é satisfatório de acordo com a Equação (7) e o Esquema (2). E aparentemente funciona para os casos de hidrólise de acetais e para a adição de íons cianeto a íons N-alquilpiridínicos em micelas onde o íon reativo é o próprio contraíon da micela.

Bunton²³ propõe uma série de razões possíveis para a falha do modelo simples de cinética para catálise micelar em reações com íons hidróxidos. Uma das razões é que o deslocamento do contraíon brometo pelo íon hidróxido diminui dramaticamente as constantes de ligação dos substratos na micela de acordo com a Tabela IV. Isto não parece ser razoável porque a solubilidade de compostos orgânicos em solução aquosa diminui com o aumento da concentração de sal, o que resulta em um aumento da constante de ligação. Outra possibilidade pode ser devida a alta mobilidade dos íons hidróxido em água, sem outros ânions diferentes em solução.

1.4.3. - Adição de íons cianeto a íons N-Alquilpiridíno²⁴

A adição reversível do íon cianeto na posição 4 do íon N-alquil-3-carbonilpiridina tem sido estudada e medida a constante de equilíbrio para a reação por Bunton e seus colaboradores²⁴.



As reações foram estudadas na presença de cianeto de cetiltrimetilamônio e observou-se um aumento na velocidade da reação devido ao aumento no grupo alquila R (R= C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉ e C₁₆H₃₃) do substrato.

Bunton sugere dois fatores que podem estar envolvidos nestes efeitos micelares.

1 - A micela pode concentrar os dois reagentes na camada de Stern e na interfase micela-água.

2 - A micela pode aumentar a reatividade dos reagentes ligados exercendo um efeito médio.

Esta segunda hipótese é mais atrativa porque a formação do estado de transição resulta em uma neutralização da carga e portanto num decréscimo nas repulsões Coulômbicas entre o substrato e os grupo de cabeça catiônicos da micela.

Por outra parte, aumentando-se a hidrofobicidade do substrato aumenta-se a incorporação à micela, e com um aumento da incorporação do substrato à micela há um aumento da concentração na pseudo-fase micelar?⁷

A concentração de íons cianeto na camada de Stern depende diretamente de β , cujo valor para a maior parte das micelas iônicas varia de 0,7 a 0,9. O modelo cinético da pseudo-fase prediz que acima da concentração micelar crítica (CMC) a velocidade da reação devido a adição de CN⁻ vai aumentando até alcançar um va

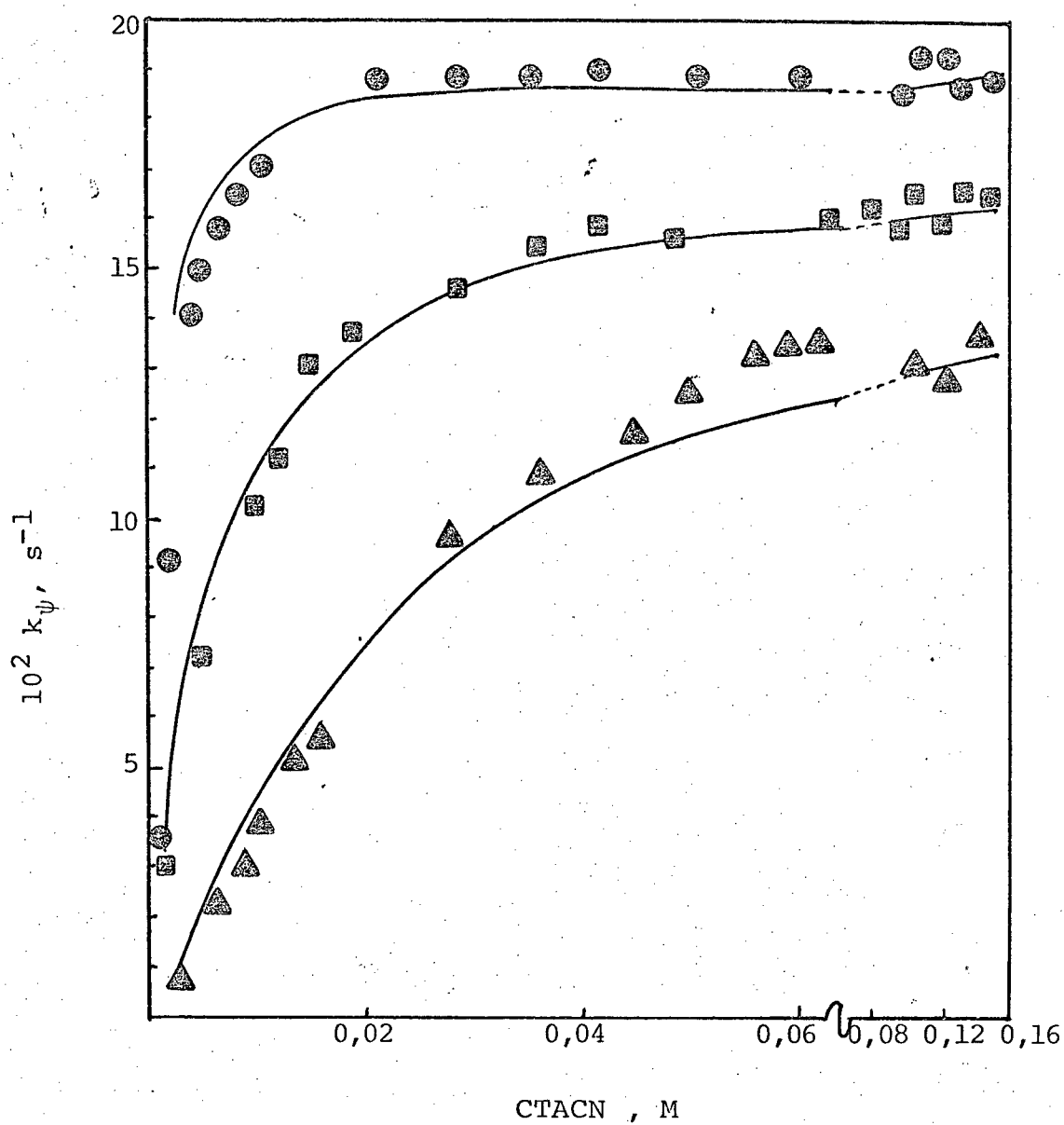


FIGURA 9 - Variação da constante de velocidade de primeira ordem com CTACN: \triangle , \square , \circ , $R=C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, e $C_{16}H_{33}$, respectivamente.²⁸

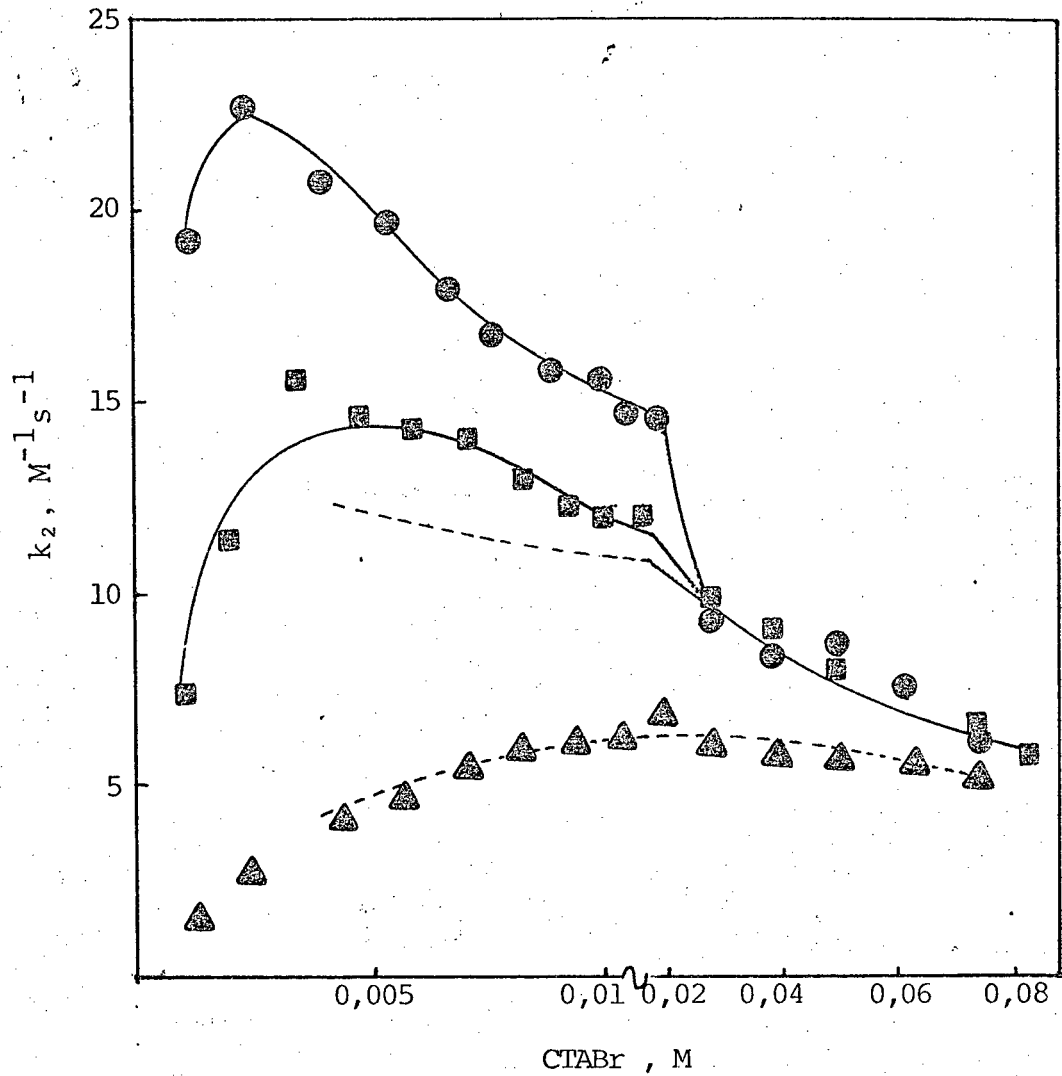


FIGURA 10 - Variação da velocidade de segunda ordem com CTABr em 0,005 M NaCN: ▲, ■, ●, $R=C_{12}H_{25}$, $C_{14}H_{29}$, e $C_{16}H_{33}$ respectivamente. As linhas pontilhadas são valores calculados.^{2,8}

lor constante quando o substrato está completamente ligado à micela.

A velocidade limite constante permite estimar diretamente as constantes de velocidade na pseudo-fase micelar, e compará-las com as constantes de velocidades medidas em água. Estes resultados demonstram que aumentando-se a concentração de íons cianeto aumenta-se as concentrações dos reagentes na pseudo-fase micelar.

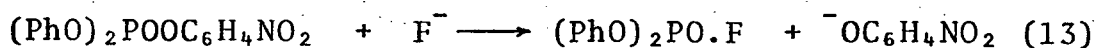
O modelo descrito na Equação 7 funciona perfeitamente para estes casos, e quando todo substrato está ligado à micela (no platô) para o caso de $R = C_{16}H_{33}$, e concentrações acima de 0,04 M de CTACN se tem:

$$k_{\psi} = \beta k_m \quad (12)$$

De acordo com os valores de k_{ψ} observados e calculados para os substratos menos hidrofóbicos Bunton sugere a consideração de que β é constante e satisfatória.

1.4.4 - Reações do p - nitrofenildifenilfosfato em fluoreto de cetiltrimetilamônio ²⁹.

A reação do F^- com p-Nitrofenildifenilfosfato (pNPDPD) é muito rápida em soluções aquosas de fluoreto de cetiltrimetilamônio (CTAF).



O efeito da adição de íons F^- à micela acarreta um aumento de k_{ψ} até que o substrato esteja completamente ligado à micela.

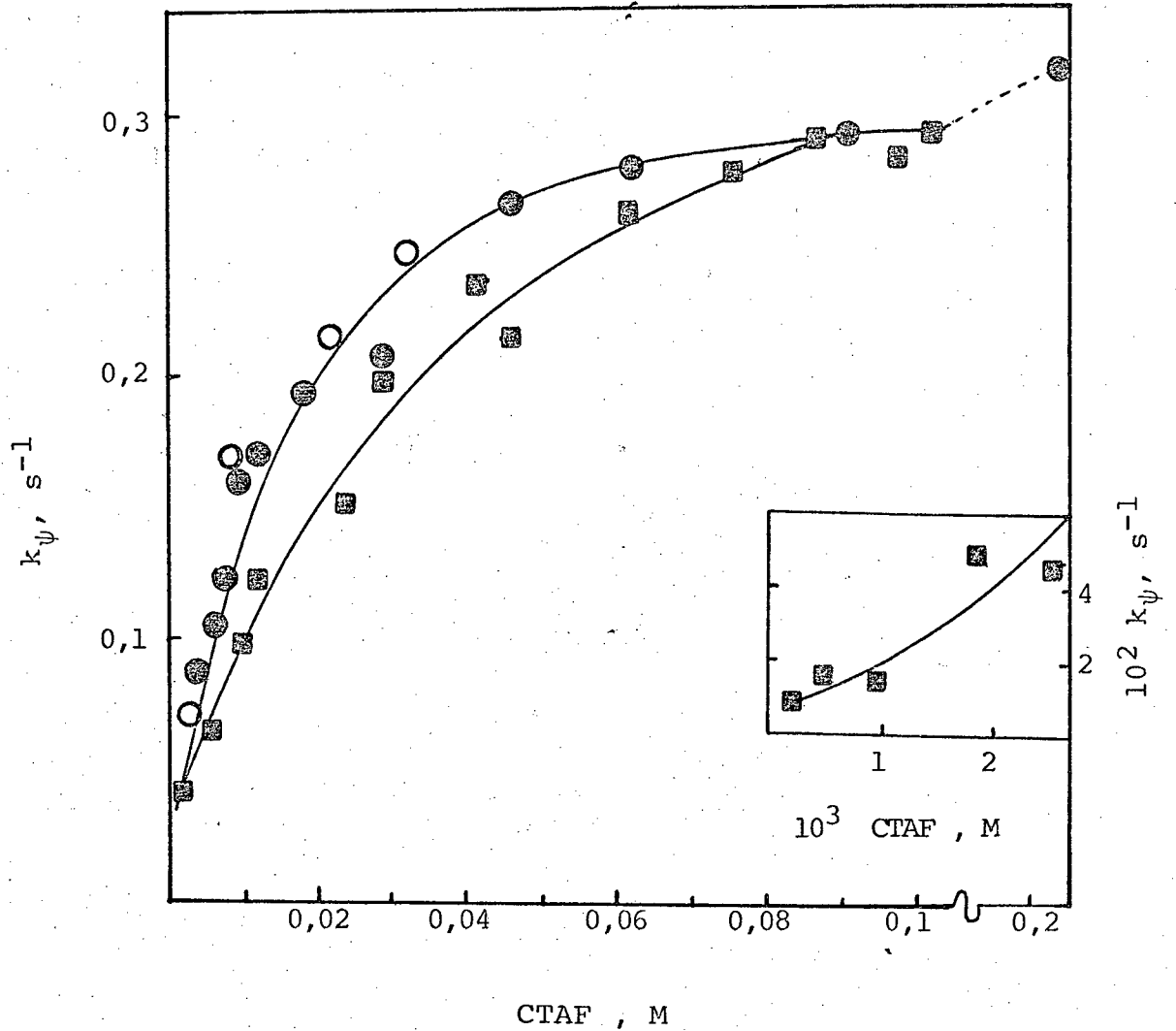


FIGURA 11 - Constante de velocidade para reação do p-nitrofenil difenilfosfato em pH 9,0, 25°C em CTAF: (\blacksquare \blacksquare) 10^{-3} (\bullet \bullet) $3 \cdot 10^{-3}$ M; (\circ \circ) 10^{-2} M borato²⁹.

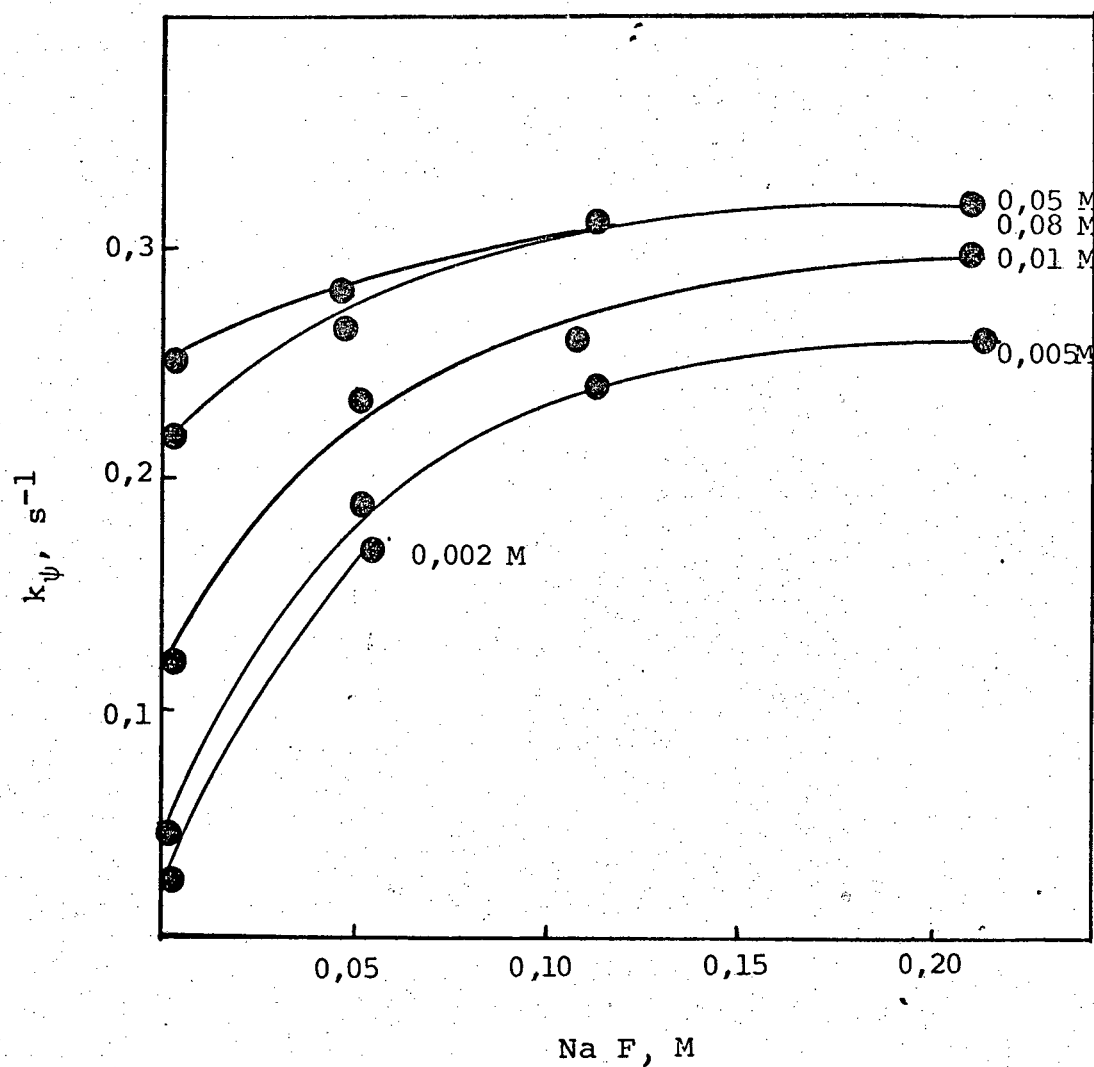


FIGURA 12 - Efeito da adiç~ao de ~ons fluoreto na rea~ao a pH 9,0, 10^{-3} M borato em CTAF²⁹.

A velocidade não aumenta linearmente com a adição de NaF e há um aparente efeito de saturação, isto é verificado observando-se a variação de k_{ψ} com a variação das concentrações de NaF e CTAF (Figuras 11 e 12).

A adição de sal provoca um decréscimo da CMC, mas este efeito é desprezível porque as concentrações de CTAF são muito maiores que a CMC.

1.4.5 - Resumo dos estudos de catálise micelar.

Nos sistemas estudados as micelas contêm apenas os contraíons reativos:

$RSO_3^-H^+$; R^+NMe_3 ; OH^- ; $R^+NMe_3CN^-$; $RN^+Me_3Br^-$; $RN^+Me_3F^-$; sendo que R é um grupamento alquil ou arilalquil. Baseados na literatura as seguintes observações parecem ser válidas no momento.

Há evidências consideráveis de que 70% dos grupos de cabeças das micelas iônicas são neutralizadas por contraíons e que β é insensível à natureza ou concentração da maior parte dos contraíons. Portanto, e que a concentração dos contraíons reativos na camada de Stern também será constante; portanto, a velocidade da reação será a mesma para todo substrato ligado à micela. Este comportamento tem sido observado para reações envolvendo soluções de íons hidrogênio em micelas de $RSO_3^-H^+$ ²³, e íon cianeto ou brometo em soluções micelares de $RN^+Me_3CN^-$ ²⁸ e $RN^+Me_3Br^-$ ²⁸ respectivamente. Contudo este modelo esperado não funciona para reações de íons hidróxido e fluoreto em soluções micelares de $RN^+Me_3OH^-$ ²³ e $RN^+Me_3F^-$ ²⁹ respectivamente.

As constantes de velocidade das reações com íons hidróxidos e fluoreto deveriam aumentar proporcionalmente com o aumento da concentração do surfactante mas isto não ocorre, além disso para estas reações ocorre um aumento brusco e inesperado na velocidade devido a adição de OH^- ou F^- , até que o substrato esteja completamente ligado à micela.

Estes resultados sugerem que o modelo simples de catálise micelar é satisfatório para ânions que não sejam muito hidrofílicos como CN^- , Br^- , mas não é satisfatório para íons bastante hidrofílicos como OH^- e F^- . Portanto a falha do modelo da pseudo-fase ocorre quando o contraíon é hidróxido ou fluoreto. Algumas explicações dadas para estas observações podem ser ^{23,28, 29}:

i) A reação não ocorre apenas nas pseudo-fases micelar e aquosa mas também através de uma superfície de separação entre a interfase micela-água.

ii) Pode-se supor que a distribuição dos íons hidróxido ou fluoretos em volta da micela siga o modelo de Gouy-Chapmann e que a probabilidade de ocorrer reação entre o substrato ligado à micela e o ânion nucleofílico dependerá da concentração de ani-
ons total. Pro

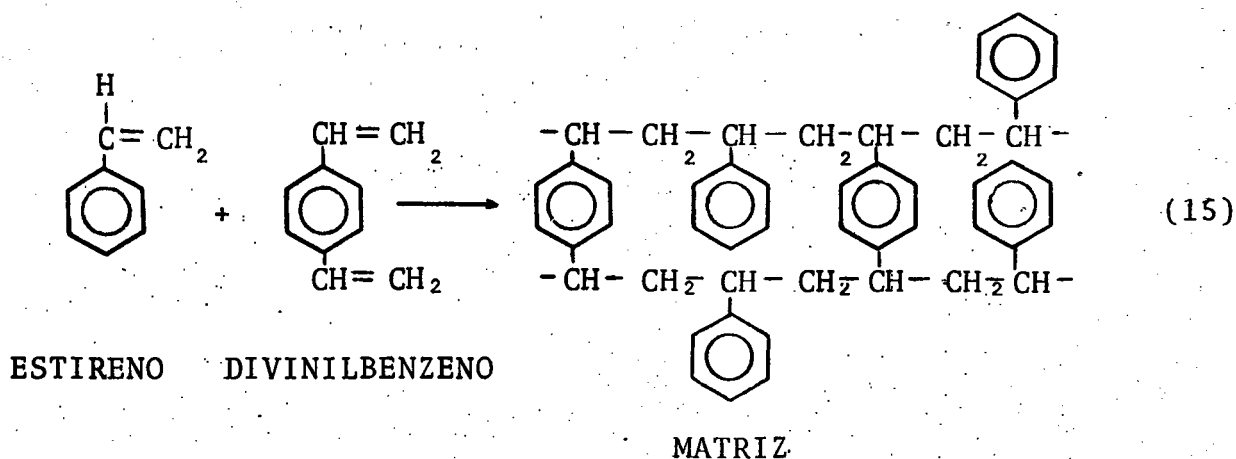
iii) Outra possibilidade é a de que soluções de CTAF e CTAOH formem agregados cuja estrutura não possa ser descrita em termos de equilíbrio entre surfactantes monoméricos e surfactantes micelizados.

A continuação faremos uma breve revisão de resinas de troca iônica que foram utilizadas na preparação de hidróxido de

cetiltrimetilamônio e que além disso representam um bom modelo teórico para os fenômenos de intercâmbio na micela, e de cromatografia de filtração molecular a qual pode ser usada para estimar aproximadamente o tamanho dos agregados de surfactantes em solução.

1.5 - Resinas de Troca Iônica^{34, 35, 40}

Resinas de troca iônica consistem de substâncias orgânicas altamente polimerizadas, com ligações cruzadas, contendo grande número de grupos ácidos ou básicos. Uma resina comum pode ser preparada por polimerização de derivado do estireno e divinilbenzeno.



As resinas trocadoras de ânions possuem grupos funcionais básicos, em geral grupos amônio quaternários e as resinas trocadoras de cations possuem grupos RSO^-H^+ . Algumas resinas comuns são listadas na Tabela V.

TABELA V : Tipos de resinas trocadoras de cátions e ânions^{3,4}

tipo	natureza	Capacidade de troca (meq/ml)	nome
Fortemente Catiônica	Poliestireno Sulfonado	1,9	Dowex 50 Amberlite IR 120
Fracamente Catiônica	Ácido Acrílico Condensado	4,2	Amberlite IRC 50
Fortemente Aniônica	Poliestireno com CH ₂ NMe ₃	1,2	Amberlite IRA 400 Dowex 1
Fracamente Aniônica	Poliestireno com aminas secundárias	2,0	Dowex 3 Amberlite IR 45

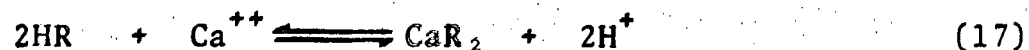
1.5.1 - Princípios teóricos ^{34 35}

No processo de intercâmbio de íons para atingir o equilíbrio na resina de troca iônica as seguintes reações estão envolvidas

i) Resina catiônica com contraíon univalente



ii) Resina cartiônica com contraíons divalentes.



iii) Resina aniônica com contraíons univalentes.



A lei de ação das massas é aplicada, e a constante de equilíbrio (coeficiente de seletividade) é dado da seguinte for-

ma, tendo a Equação (18) como um exemplo:

$$K = \frac{a_{\text{ROH}} a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{RBr}} a_{\text{OH}^-}} = \frac{(\text{ROH}) (\text{Br})}{(\text{RBr}) (\text{OH})} \times \frac{f_{\text{ROH}} f_{\text{Br}^-}}{f_{\text{RBr}} f_{\text{OH}^-}} \quad (20)$$

A Tabela VI descreve as constantes de seletividade para uma série de íons comuns. a partir destas observações experimentais tem sido formuladas varias regras.

1 - Quando o coeficiente de seletividade aproxima - se da unidade a troca de íons é menor.

2 - As trocas iônicas que causam expansão na resina são menos favorecidas, ou os íons pouco hidratados possuem grande afinidade pela resina.

3 - Um íon bastante carregado, possui grande afinidade pela resina.

4 - A afinidade de íons orgânicos de altos pesos moleculares são normalmente altas.

TABELA VI - Grau de seletividade dos diversos cátions e ânions⁴⁰ com respeito a resinas catiônicas e aniônicas. Estes valores são tomados com respeito ao H^+ e ao OH^-

Cátions	Seletividade	Ânions	Seletividade
H^+	1,0	OH^-	1,0
Li^+	0,9	Benzeno Sulfo- nato	500,0
Na^+	1,3	Salicilato	450,0
NH^+	1,6	Citrato	220,0
K^+	1,75	I^-	175,0
Rb^+	1,9	Fenolato	110,0
Cs^+	2,0	HSO_4^-	85,0
Ag^+	6,0	NO_3^-	65,0
Mn^{++}	2,2	Br^-	50,0
Mg^{++}, Fe^{++}	2,4	CN^-	28,0
$Zn^{++}, Co^{++}, Cd^{++}, Cu^{++}, Ni^{++}$	2,6-2,9	Cl^-	22,0
Ca^{++}	3,4	HCO_3^-	6,0
Sr^{++}	3,85	IO_3^-	5,5
Hg^{++}, Pb^{++}	5,1-5,4	Formato	4,6
Ba^{++}	6,5	F^-	1,6

1.6 - Cromatografia por tamanho molecular ⁴¹.

Este tipo de cromatografia consiste na separação das moléculas baseando-se no seu tamanho e não em sua polaridade ou solubilidade. Os produtos básicos empregados neste tipo de cromatografia são normalmente zeólitos sintéticos (inorgânicos) e polímeros orgânicos (gel). Estes produtos possuem cavidades nas quais as moléculas podem passar ou serem retidas, sendo que as moléculas maiores são mais facilmente eluídas pela coluna e para as moléculas menores esta eluição é dificultada devido ao maior percurso percorrido pelas mesmas.

Os zeólitos sintéticos contêm normalmente água de hidratação, a qual é eliminada por aquecimento; as cavidades assim formadas são muito uniformes em seu tamanho e capazes de aceitar em seu interior outras moléculas. A atividade destes produtos pode ser regenerada aquecendo-se até eliminar-se os materiais incluídos. Os gels Bio-Gel P são uma série de copolímeros acrilamida os quais possuem limites variados de exclusão. (faixa de pesos moleculares). Estes limites de exclusão são bastante altos (Tabela VII) e possuem um extenso uso em bioquímica e em purificação de produtos isolados de distintas fontes naturais.

As moléculas que possuem pesos moleculares superiores aos limites de exclusão se eliminam rapidamente da coluna sem nenhuma separação, as moléculas que possuem pesos moleculares menores que o limite de exclusão são retardadas em sua eluição, as moléculas de peso molecular pequeno serão as últimas a serem eluídas.

TABELA VII - Propriedades dos substratos de Bio-Gel P[®]

Designação	Limites de exclusão	Intervalos de aplicação	
Bio-Gel P-2	1 600	200 -	2000
P-4	3 600	500	4000
P-6	4 600	1000	5000
P-10	10 000	5000	17000
⋮	⋮	⋮	⋮
P-300	3 000 000	100000	400000

Outros compostos orgânicos polímeros que são muito úteis na separação por peso molecular são a série de gels de Sephadex (Pharmacia Fine Chemicals, Inc.). As propriedades dos gels Sephadex se mostram na Tabela VIII.

TABELA VIII - Propriedades dos gels de Sephadex.

Designação	Limites de exclusão	Intervalo de aplicação	
G-10	700	0 -	700
G-25	5 000	100 -	5 000
G-50	10 000	500 -	10 000
G-75	50 000	1 000 -	50 000
G-100	100 000	1 000 -	100 000
G-200	200 000	1 000 -	200 000

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Materiais e Métodos

Os compostos, 1,1 - bis (p-Clorofenil) - 2,2,2 - tricloroetano (DDT) e 1,1 - bis (p-clorofenil) - dicloroetano (DDD), foram adquiridos da Aldrich Chemical Company; 1,1 bis (p-clorofenil) 2 - cloroetano (DDM) foi sintetizado em nossos laboratórios²¹. A pureza destes compostos foi considerada satisfatória por análise através de cromatografia em camada delgada, e cromatografia gasosa. Na cromatografia em camada delgada foi usado como adsorvente sílica gel da Merck HF₂₅₄, tipo 60, como eluente éter de petróleo DAB 7 da Merck. Na cromatografia gasosa foi usado uma coluna Apiezon - L, temperatura do forno, detector e injetor foram de 205 °, 224 ° e 252 ° C respectivamente. Usou-se N₂ como gás de arraste com fluxo 30 ml por minuto, sendo que os tempos de retenção foram os seguintes:

DDT - 157 minutos

DDD - 147 minutos

DDM - 98 minutos

Os espectros obtidos no ultra-violeta do DDT, DDD e DDM são consistentes com a literatura^{36 37 38} e estão na Figuras 14, 15, 16. As soluções estoques de DDT, DDD e DDM foram prepara -

das em metanol (Merck) em concentrações 10^{-3} M.

As soluções de hidróxido de potássio (Merck) foram feitas em água deionizada, destilada, decarbonatada e tituladas com ácido clorídrico Tritisol da Merck, usando-se fenolftaleína como indicador. A purificação do hexadeciltrimetilamônio (CTABr) foi feita mediante três cristalizações consecutivas em etanol, e secadas a vácuo. O CTAOH foi obtido a partir do CTABr usando-se para isto uma coluna de troca iônica, com resina de poliestireno ($-\text{CH}_2\text{NMe}_3\text{Cl}$) da Riedel Orzelith ESB - 32 para análise (Riedel-de Haen AG Seelz-Hannover). Inicialmente a resina era lavada na coluna com soluções de altas concentrações de hidróxido de potássio até que a alíquota coletada não precipitasse mais cloreto em solução de nitrato de prata, e ácido nítrico. A seguir a coluna era muito bem lavada com água deionizada, e destilada até pH 7. Feito isto a solução de CTABr com concentração conhecida era passada muito lentamente pela coluna, tomava-se uma pequena alíquota da solução estoque e testa-se com nitrato de prata e ácido nítrico; não observando-se mais presença de cloreto ou brometo na solução, esta solução estoque era titulada e guardada a baixa temperatura. As medidas de concentração micelar crítica foram feitas usando um tensiômetro manual Du Nouy, modelo nº 70.530 e através de um condutímetro modelo D 812 da Wiss - Techn. Werkstätten com eletrodos modelo GmbH D 812 a temperatura de 25°C.

2.2 - Obtenção dos dados cinéticos

As determinações cinéticas e espectrais foram feitas no compartimento termostaticado do espectrofotômetro ultra-violeta

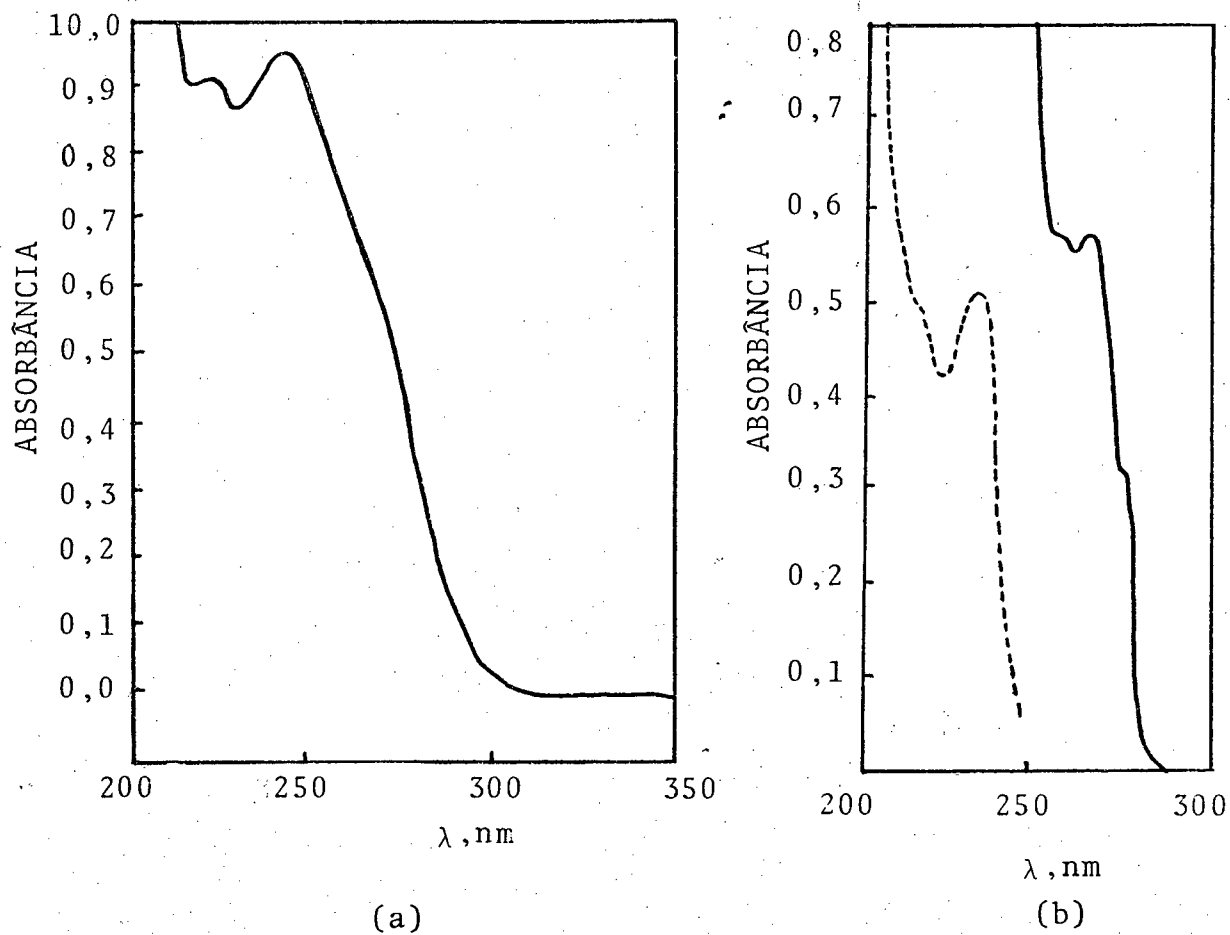


FIGURA 13- Espectros de absorção no UV dos compostos: a) DDE, $5,3 \cdot 10^{-5} \text{M}$; b) DDT, $7,8 \cdot 10^{-4} \text{M}$ (—) e $2,5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ (-----)

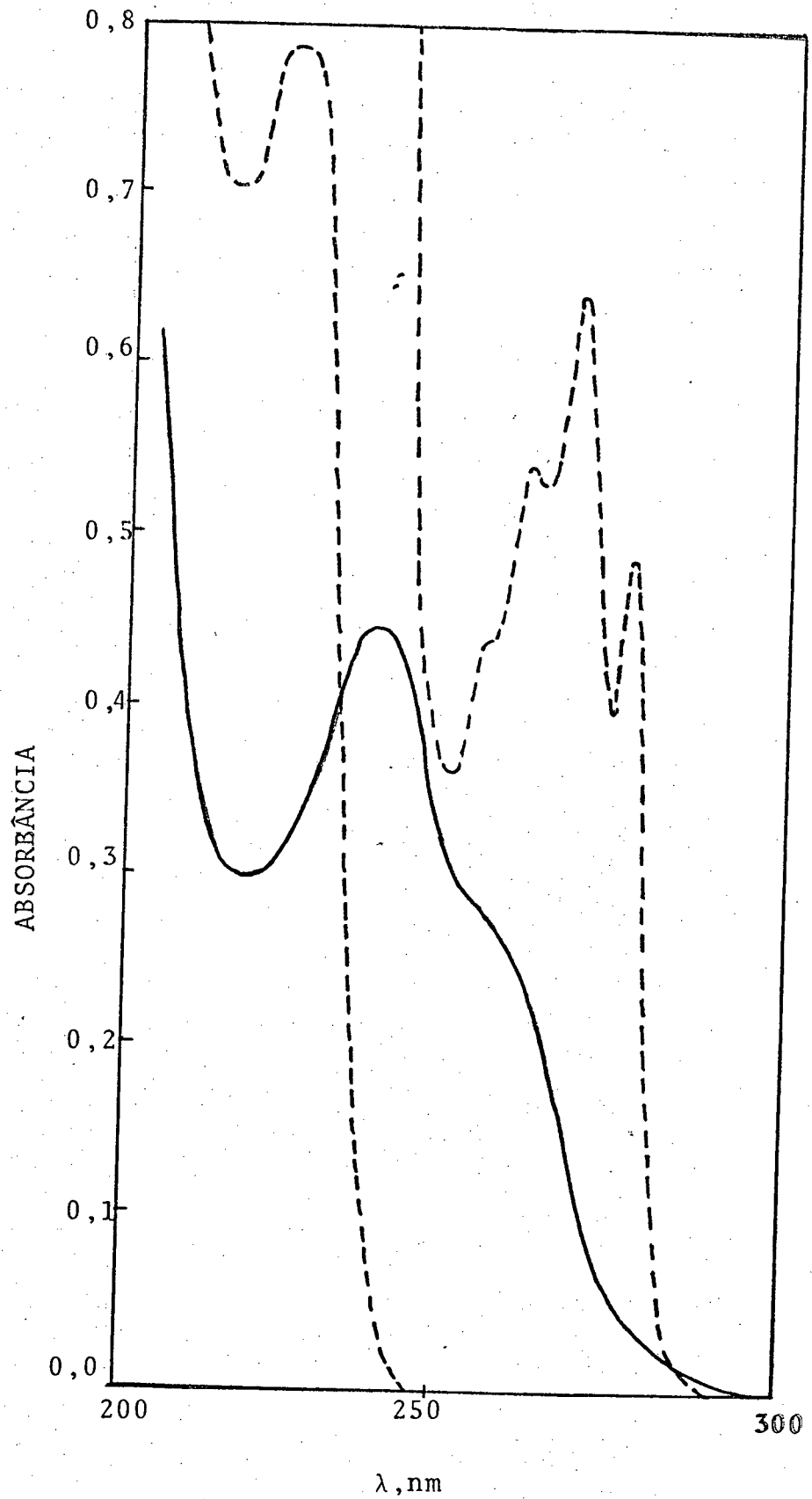


FIGURA 14 - Espectros de absorção no UV em EtOH a 25°C dos compostos DDM (---), $1,0 \cdot 10^{-3}$ e DDNU (—), $3,2 \cdot 10^{-5}$ M.

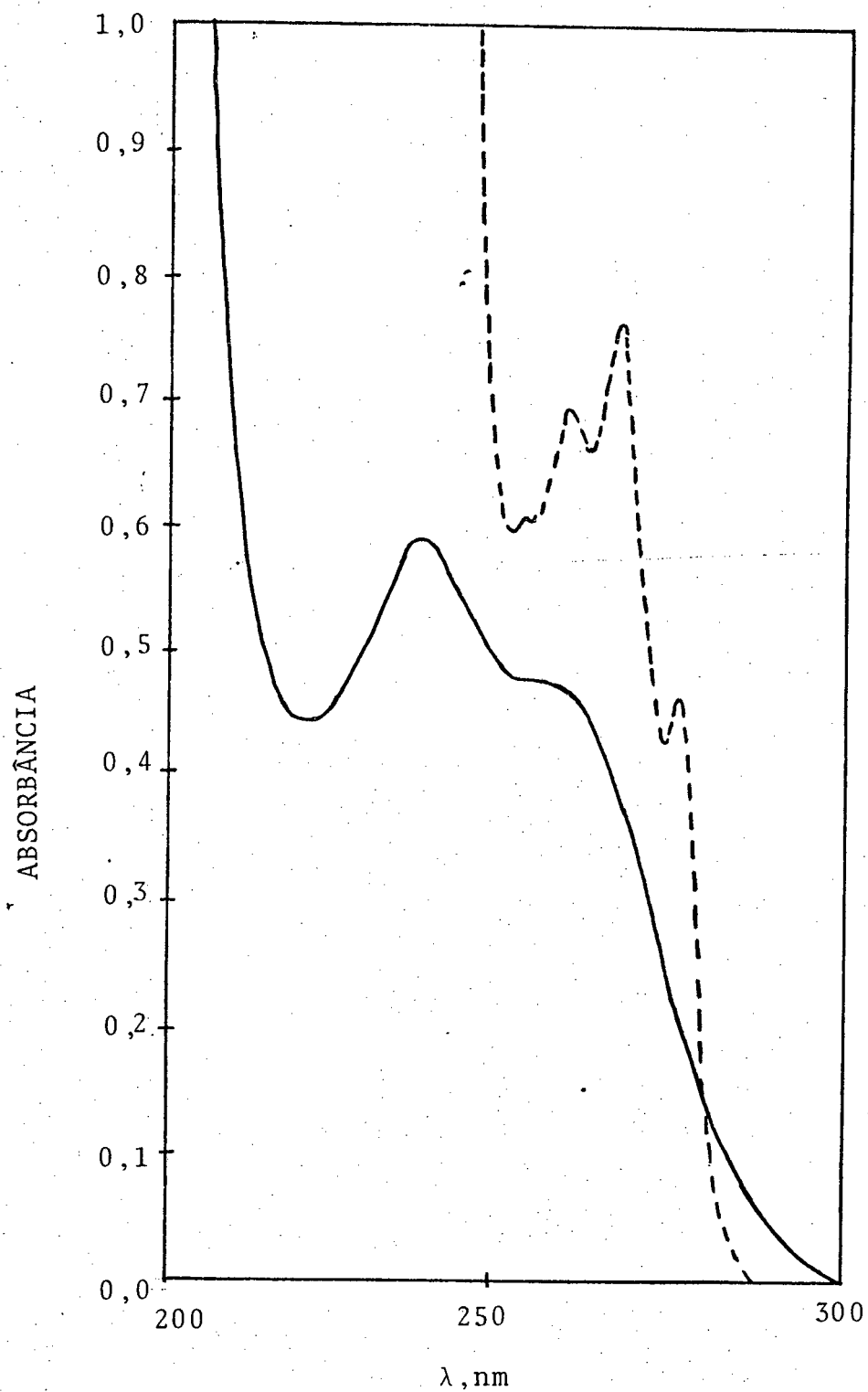


FIGURA 15 - Espectros de absorção no UV em MeOH a 25°C dos compostos DDD (---) $1,2 \cdot 10^{-3} M$ e DDMU (—) $3,8 \cdot 10^{-5} M$.

visível Shimadzu UV - 210. A temperatura era mantida constante através de um termoregulador HAAKE FJ nº 73914, o qual fornecia um fluxo contínuo de água com temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Para a aplicação das amostras de pesticidas nas soluções cinéticas utilizou-se uma microseringa Hamilton de 25 microlitros.

As reações de desidrocloração do DDT, DDD e DDM foram estudadas em condições de pseudo-primeira ordem, sendo que as constantes de velocidade para o DDT foram determinadas a 260 nm, seguindo-se o aparecimento do DDE (Figura 13), para o DDD foram determinadas a 252 nm, seguindo-se o aparecimento do DDMU (Figura 14), e para o DDM foram determinadas a 252 nm seguindo-se o aparecimento do DDNU (Figura 15). As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_ψ) foram calculados a partir de gráficos de $\ln(A_\infty - A_t)$ versus tempo, (Figura 16) usando-se um programa de regressão linear numa calculadora Hewlett - Packard modelo 10, os coeficientes de correlação foram sempre maiores de 0,99. Após cada medida cinética eram tomadas todas as precauções devidas, como lavar várias vezes a célula com água destilada, e duas ou mais vezes com a solução reativa, e esperando - se 3 a 5 minutos até obter-se o equilíbrio térmico da solução.

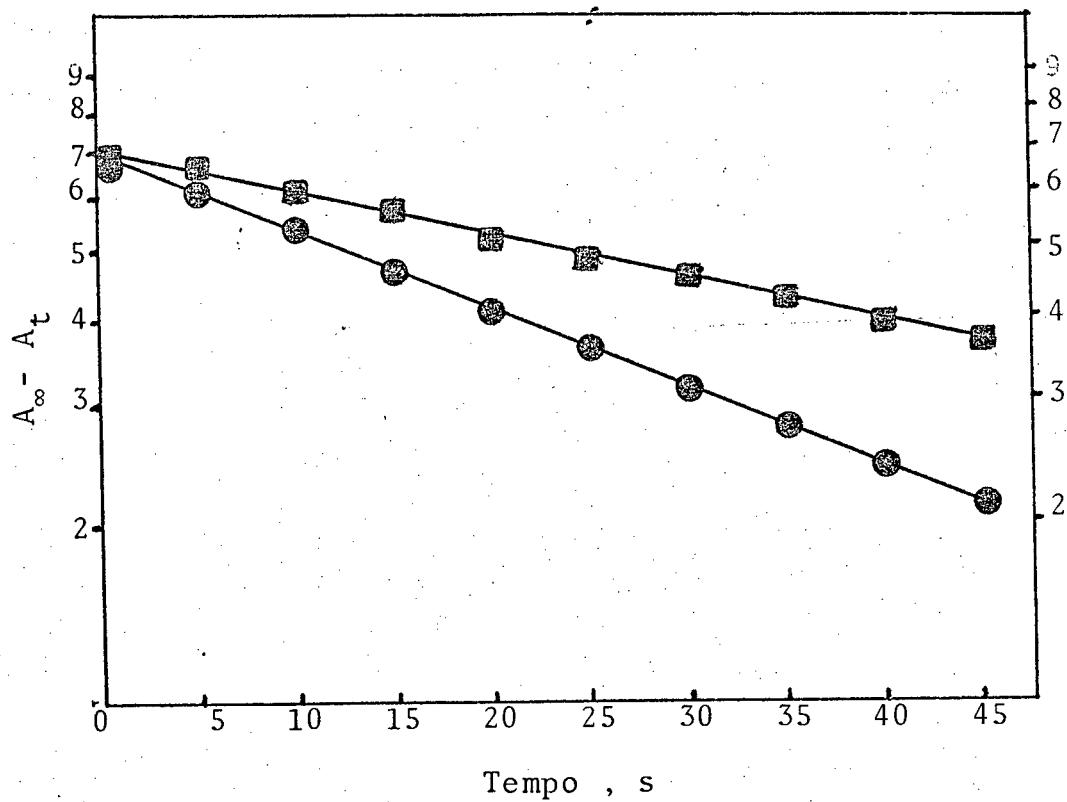


FIGURA 16 - Determinação da constante de pseudo primeira ordem para a reação de desidrocloração do DDT em concentração de base igual a zero e nas seguintes concentrações de CTAOH: $2,91 \cdot 10^{-3} M$ (● ●) e $4,36 \cdot 10^{-3} M$ (■ ■).

CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Propriedades do CTAOH

As determinações da concentração micelar crítica (CMC) de CTABr e CTAOH foram feitas a 25°C usando-se soluções dos surfactantes na faixa de $1,0 \cdot 10^{-4}M$ a $3,6 \cdot 10^{-2}M$. Para o CTABr a CMC determinada por condutividade foi $9,2 \cdot 10^{-4}M$, valor que coincide com o de literatura determinado tensiomêtricamente³⁹ (Figura 17).

Para o surfactantes CTAOH a CMC determinada por condutividade coincidiu com o valor da CMC determinada tensiomêtricamente $1,08 \cdot 10^{-3}M$, Figuras 18 e 19. Os valores dos graus de dissociação, β , foram determinados pelo método de Evans²⁵, usando-se a variação da condutividade em função da concentração de detergente aplicando a Equação 21:

$$1000 S_2 = \frac{(N - m)^2}{N^{4/3}} (1000 S_1 - \lambda_-) + \frac{N - m}{N} \lambda_- \quad (21)$$

Onde S_1 e S_2 são os coeficientes angulares de gráficos da condutância específica versus concentração molar do surfactante, abaixo e acima da CMC respectivamente, N é o número de íons surfactantes (monômeros) na micela, m é o número de contraíons

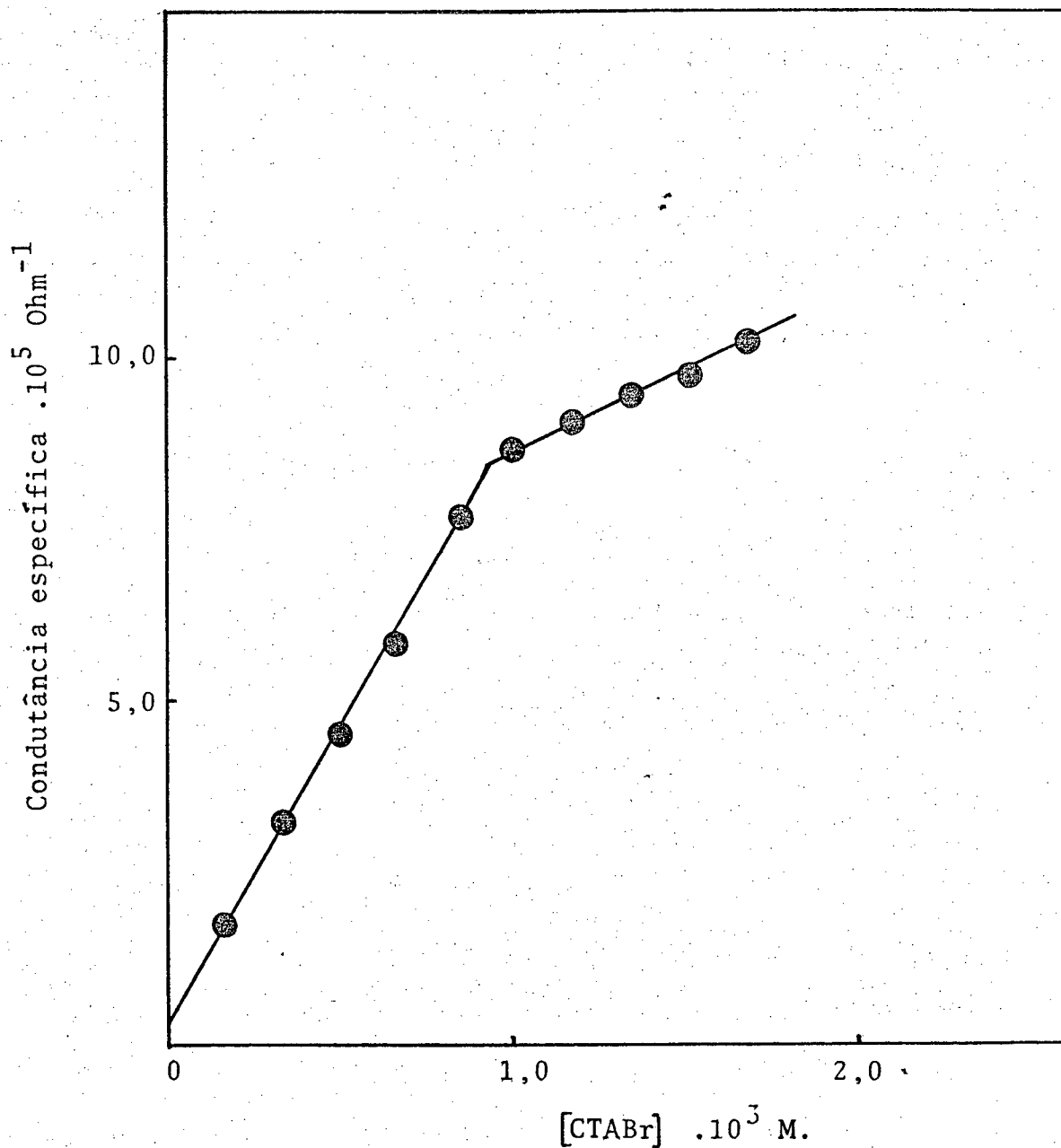


FIGURA 17 - Variação da condutância específica com a concentração de CTABr a 25°C.

Valor da CMC observada: $0,98 \cdot 10^{-3}$ M.

Valores de S_1 e S_2 de acordo com a equação de Evans: 0,0854 e 0,0233 respectivamente.

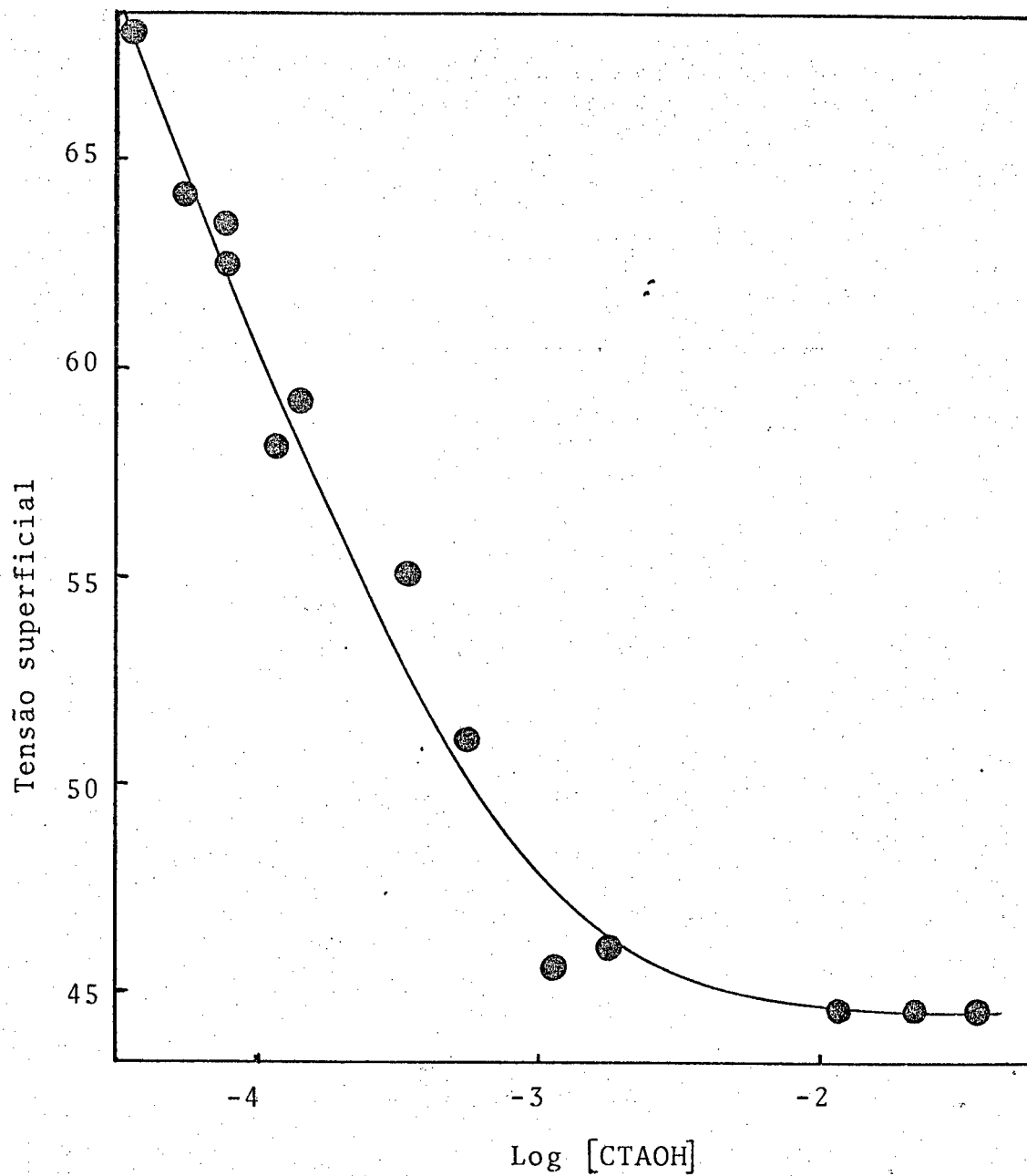


FIGURA 18 - Variação da tensão superficial com a concentração de CTAOH a 25°C.

A CMC observada foi de aproximadamente $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ M}$

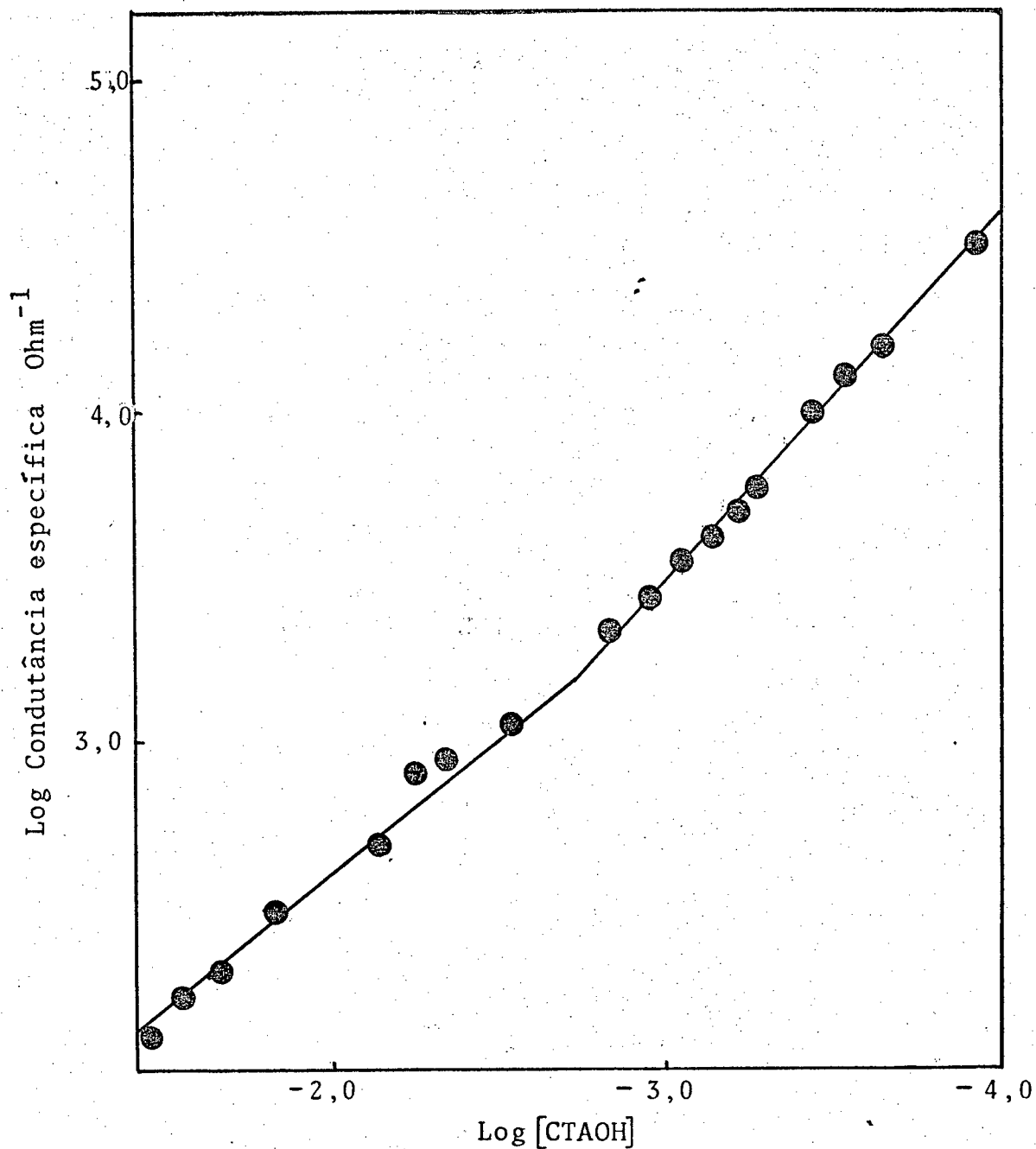


FIGURA 19 - Medidas da condutância específica para a variação da concentração de CTAOH.

Valor da CMC observada: $1,08 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Valores de S_1 e S_2 de acordo com a equação de Evans: 0,198 e 0,119 respectivamente.

da micela; λ_- é a condutância iônica do contraíon, e a razão m/N corresponde a fração de contraíons ligados à micela, β . Para o surfactante CTABr os valores de S_1 e S_2 foram determinados usando os dados experimentais nas faixas de $1,0 \cdot 10^{-4}M$ a $8,43 \cdot 10^{-4}M$ e de $1,01 \cdot 10^{-3}M$ até $1,68 \cdot 10^{-2}M$ respectivamente. Os valores obtidos para S_1 e S_2 foram de $8,54 \cdot 10^{-2}M$ e $2,33 \cdot 10^{-2}M$. O valor da condutividade iônica limite em água a $25^\circ C$ do íon brometo, λ_- , foi de 78^{25} . Usando estes dados e valor de N igual a 61^{23} foi possível calcular $m = 47,28$ a partir da Equação 21, o que corresponde a um $\beta = 0,77$ o qual está na faixa de valores de reportados na literatura³⁹. Considerando que o método resulta em valores consistentes de, β , para o CTABr, um tratamento idêntico foi feito para os dados de condutividade do CTAOH a fim de obter o valor do grau de dissociação deste surfactante. Usando um valor de $N = 61$ e valores de $S_2 = 0,119$, $S_2 = 0,198$, $\lambda_- = 197,5$ para o íon hidróxido e aplicando a Equação 21, um valor de $\beta = 0,4$ foi determinado.

A grande diferença observada entre os valores de S_1 , para CTAOH e CTABr, é diretamente relacionado com o maior valor da condutividade iônica, λ_- , do íon hidróxido em relação ao íon brometo. Assim $1000 (S_1^{CTAOH} - S_1^{CTABr}) = 114,6$ e corresponde teoricamente a $(\lambda_{-OH} - \lambda_{-Br})$ o qual dá um valor de 119 quando tomado de tabela⁴⁰.

Isto prova que os dados de condutividade são razoáveis, e que o valor de β não é resultado de erro experimental.

É importante salientar que um valor de $\beta = 0,4$ é muito baixo e não existem exemplos na literatura de surfactantes com

graus de dissociação tão altos, sendo que normalmente os valores de β estão na faixa de 0,65 a 0,95 ²⁷.

Provavelmente um alto valor do grau de dissociação (baixo valor de β), pode significar a presença de agregados do tipo "submicelar", ou seja micelas de pequenos números de agregação. Ainda quando o valor de N que aparece na Equação de Evans, como $1000 S_1$ é equivalente a λ podemos aplicar a equação simplificada²³ ou seja $1000 S_2 = (1 - \beta) \Lambda_{OH^-}$ portanto o valor de β obtido é independente do valor de N assumindo.

Resultados iniciais usando coluna de filtração molecular (Sephadex G-10.) indicam que agregados de 5 moléculas de surfactantes são formados, Figura 20, porém estes estudos foram adiados por falta de Sephadex G - 50 (intervalo de aplicação de 500 -10.000) e falta de padrões adequados para a calibração da coluna.

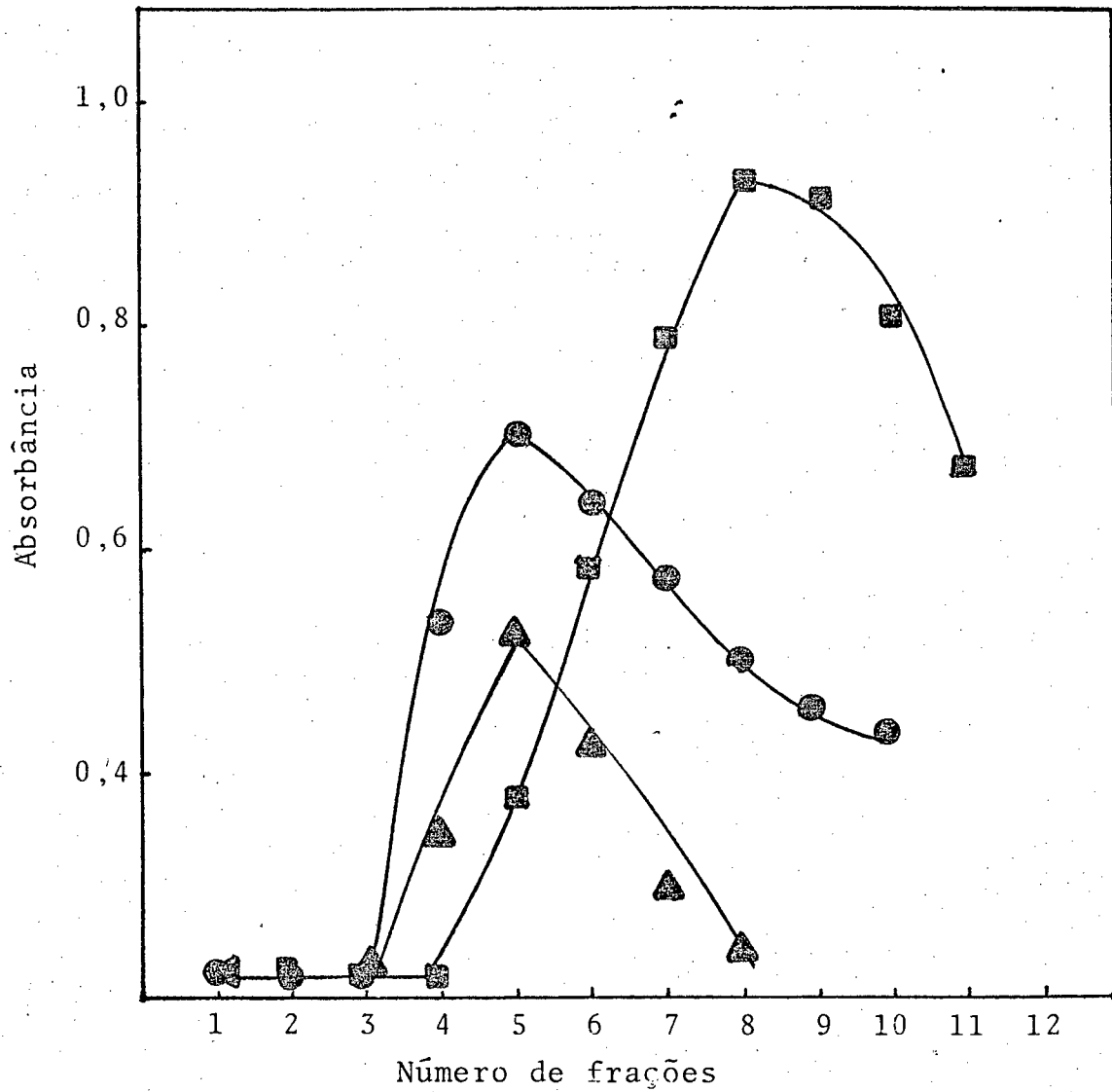


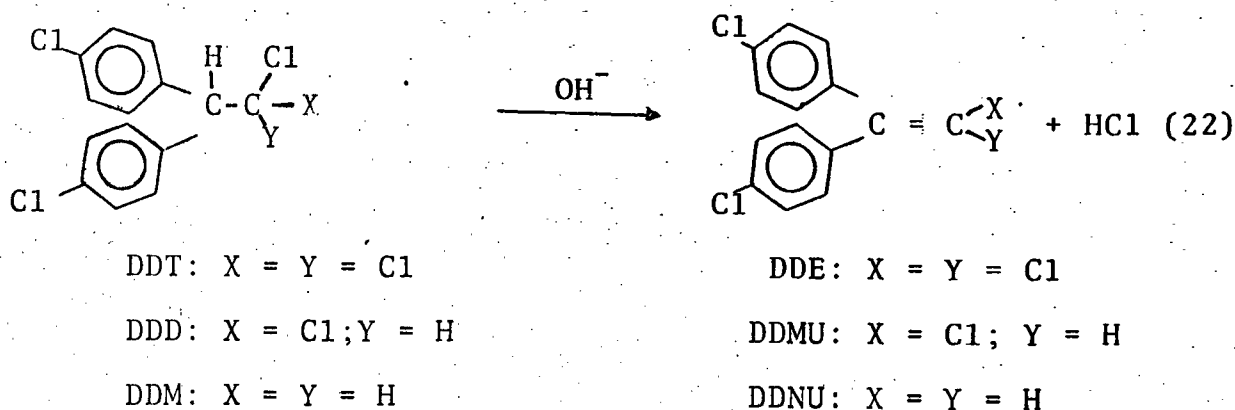
FIGURA 20 - Determinação do tamanho das partículas micelares de CTABr (●●) e CTAOH (■■).

Usou-se como padrão vitamina B₁₂ (▲▲).

3.2 - Desidrocloração de DDT, DDD e DDM em presença de micelas de CTAOH. Efeito da variação da concentração de CTAOH a concentração constante de hidróxido.

A reação de desidrocloração de pesticidas clorados da família do DDT em presença de hidróxido está descrita na (Equação 22).

A reação é de primeira ordem com respeito ao DDT e de primeira ordem com respeito ao íon hidróxido.



Esta reação é eficientemente catalisada por micelas catiônica como CTABr²⁰ e micelas funcionais como CHEDAB²⁰. Na presença de CTAOH a constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a desidrocloração do DDT aumenta com o aumento da concentração de surfactante. As Tabelas 11, 12 e 13 mostram os resultados obtidos na ausência de KOH no sistema, e na presença de KOH 0,036M e 0,184M, como função da concentração de CTAOH. Os resultados obtidos são bem diferentes daqueles obtidos usando CTABr como catalizador (Figura 21). Como pode ser facilmente visualiza-

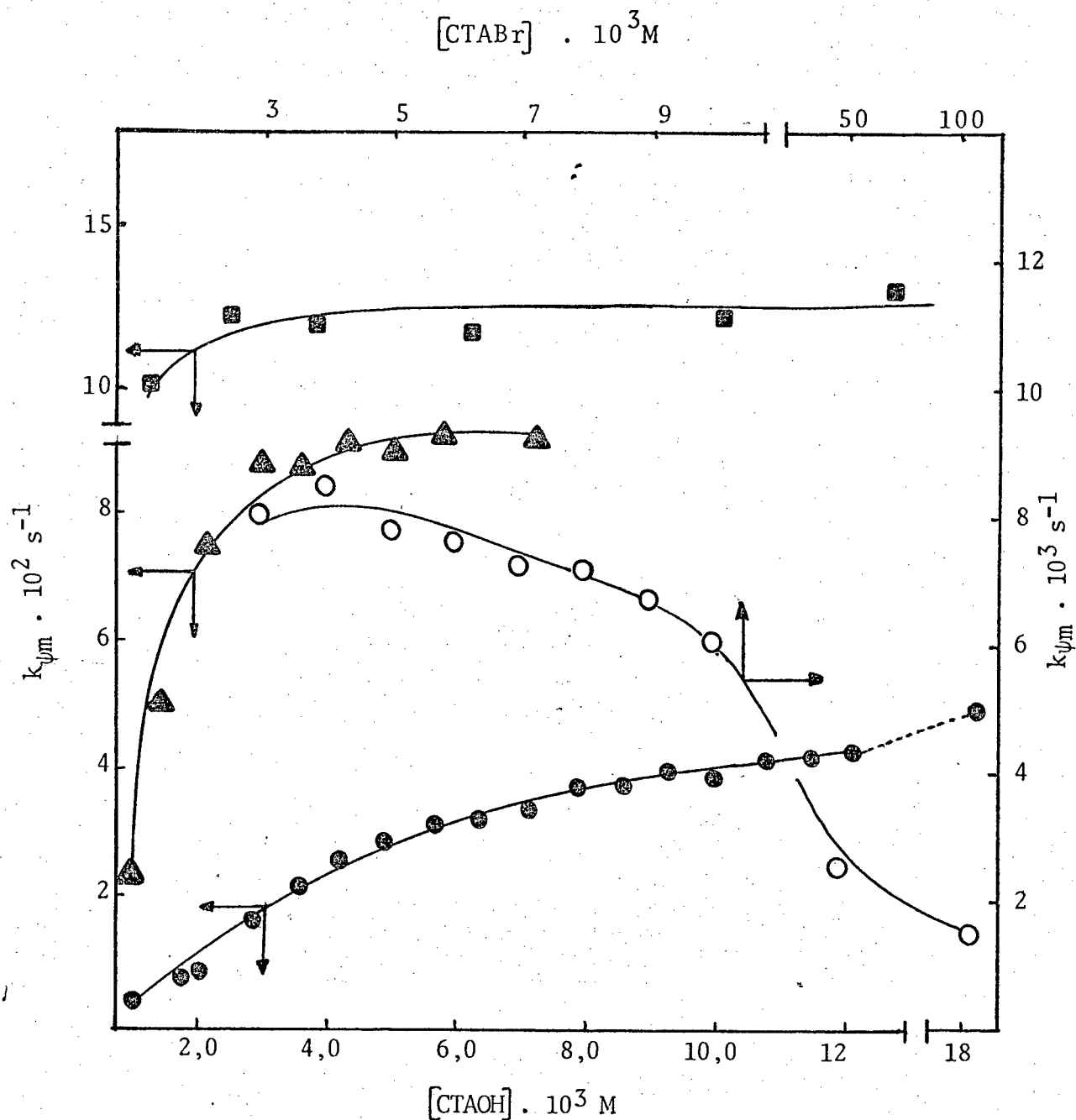


FIGURA 21- Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDT a $(\bullet\bullet)$ $[OH] = 0$; (\blacktriangle) $[OH] = 0,036 M$ (\blacksquare) $[OH] = 0,18 M$ em presença de CTAOH a $25^\circ C$. $(\circ\circ)$ Em presença de CTABr com base a $25^\circ C$.²⁰

TABELA X1-Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C

CTAOH . 10 ³ M	$k_{\psi m} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1,4	0,47	3,35
1,8	0,79	4,38
2,1	0,88	4,19
2,9	1,50	5,17
3,6	2,23	6,9
4,3	2,61	6,06
5,0	2,86	5,72
5,8	3,08	5,31
6,5	3,16	4,86
7,2	3,08	4,27
8,0	3,64	4,55
8,7	3,72	4,27
9,4	3,96	4,21
10,1	3,85	3,81
10,9	4,07	3,73
11,6	4,12	3,55
12,3	4,33	3,52
13,8	4,55	3,29
18,2	4,95	2,71

TABELA XII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C KOH = $3,6 \cdot 10^{-2}$ M.

CTAOH . 10^3 M	$k_{\psi m} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,7	2,4	0,65
1,4	5,08	1,35
2,1	7,59	1,99
2,9	7,85	2,01
3,6	7,70	1,94
4,3	8,17	2,02
5,0	8,05	1,96
5,8	8,38	2,00
7,2	8,27	1,91

TABELA XIII - Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C KOH = 0,184 M

CTAOH . 10 ³ M	k _{ψm} . 10 ¹	k _{2ψ} M ⁻¹ s ⁻¹
1,2	1,03	0,55
2,5	1,26	0,67
3,8	1,20	0,64
6,3	1,11	0,58
10,1	1,19	0,61
12,7	1,35	0,68
19,0	1,47	0,72

do a reação de DDT com íons hidróxido na presença de CTABr segue o modelo usual de reações bimoleculares catalizadas por micelas, ou seja após um máximo de velocidade, aumentando-se a concentração de surfactante acarreta numa diminuição de k_{ψ} .

Sendo que na presença de CTÁOH o valor de k_{ψ} aumenta até chegar num patamar sem aparecer a "inibição" normalmente observada com micelas de CTABr.

Nas Tabelas 14 a 17 e 18 a 20 são descritos resultados semelhantes para DDD e DDM respectivamente. Estes resultados podem ser visualizados nas Figuras 22, 23 que são inteiramente similares àqueles observados para o DDT. A similaridade dos dados obtidos com os três sistemas reacionais diferentes (DDT, DDD e DDM) indicando que o fenômeno observado é uma propriedade da micela e não uma característica da reação em si. Além disso, as formas das curvas cinéticas são semelhantes às obtidas por Bunton nas reações de substituição nucleofílica aromática em presença de micelas de hidróxido de p-octiloxibenziltrimetilamônio, nas reações de íon cianeto a molécula de brometo de N - alkyl - 3 - carbonilpiridina em micelas de cianeto de cetiltrimetilamônio, e nas reações de p-nitrofenil difenil fosfato com íons fluoreto em solução de fluoreto de cetiltrimetilamônio.

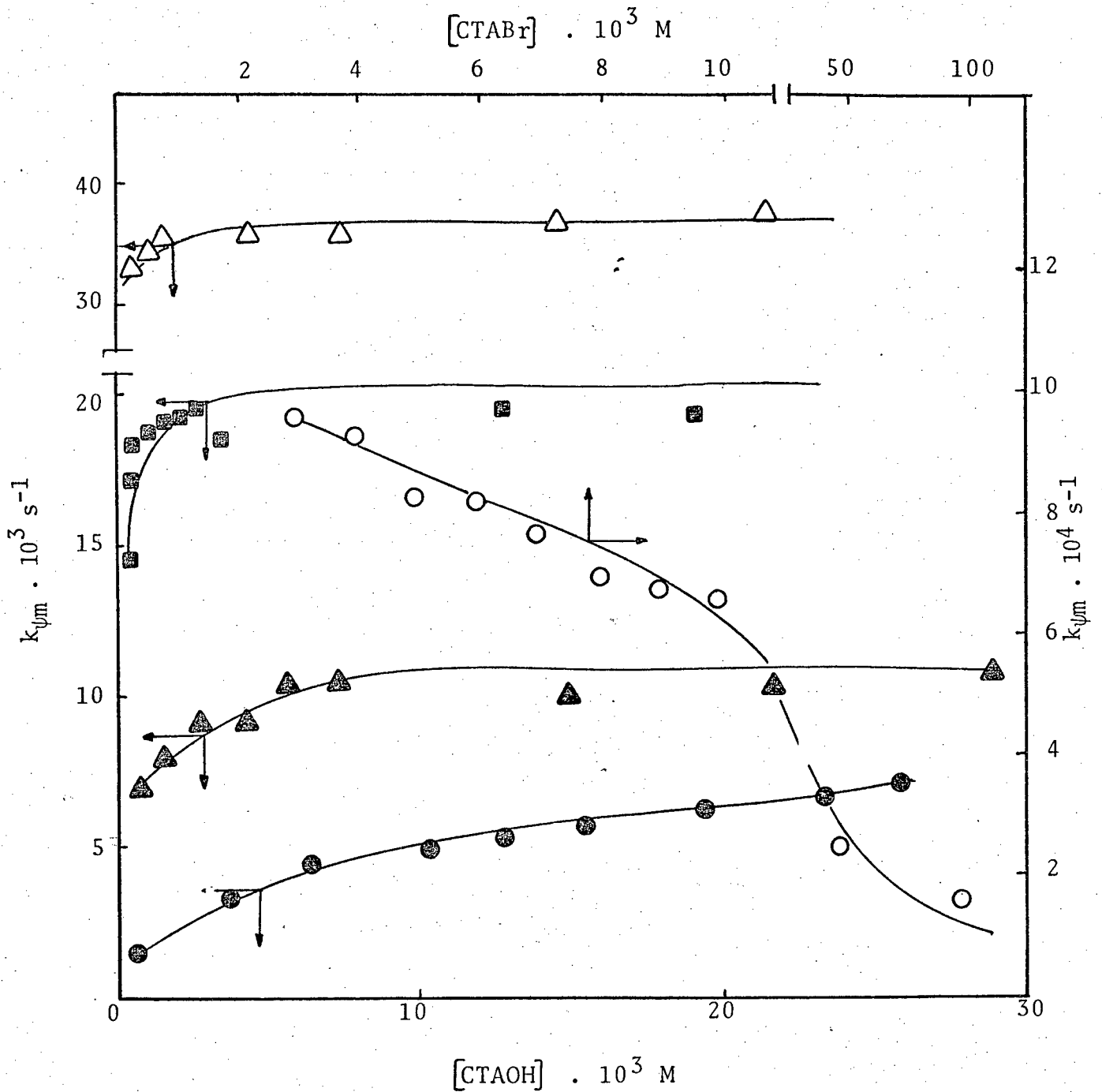


FIGURA 22 - Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a decomposição do DDD a (●●) $[OH] = 0$; (▲) $[OH] = 1,864 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; (■) $[OH] = 0,184 \text{ M}$; (△) $[OH] = 0,329$ em presença de CTABr a 25°C .

(○○) Em presença de CTABr com base a 25°C^{20}

TABELA XIV- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C

CTAOH . 10 ³ M	k _{ψm} . 10 ³ s ⁻¹	k _{2ψ} . M ⁻¹ s ⁻¹
0,87	0,75	0,86
3,88	3,26	0,84
6,48	4,17	0,64
10,36	4,44	0,42
12,96	5,26	0,40
15,55	5,77	0,37
19,44	6,19	0,31
23,32	6,53	0,28
25,92	6,96	0,26
32,40	8,61	0,26

TABELA XV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C KOH = $1,86 \cdot 10^{-2}$ M.

CTAOH . 10^3 M	$k_{\psi m} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,87	7,00	0,35
1,46	8,05	0,40
2,98	9,43	0,43
4,39	9,24	0,40
5,86	10,83	0,44
7,32	11,09	0,42
14,60	10,04	0,30
21,9	10,58	0,26
29,2	10,91	0,22

TABELA XVI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de de hidrocloreção do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C KOH = 0,1848 M

CTAOH . 10 ³ M	$k_{\psi m} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,25	14,82	8,01
0,51	17,77	9,60
0,77	18,73	10,11
1,03	18,9	10,21
1,29	19,25	10,34
1,55	19,25	10,34
1,94	19,25	10,34
2,59	18,73	10,01
12,96	19,69	9,99
15,55	18,14	9,07
19,44	18,24	8,94

TABELA XVII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C KOH = 0,3236 M.

CTAOH . 10 ³ M	k _{ψm} . 10 ³ s ⁻¹	k _{2ψ} . 10 ² M ⁻¹ s ⁻¹
0,36	31,86	9,86
0,72	31,15	9,75
1,08	32,61	10,06
4,39	33,20	10,15
7,32	33,00	10,00
14,64	34,65	10,28
21,96	36,06	10,48

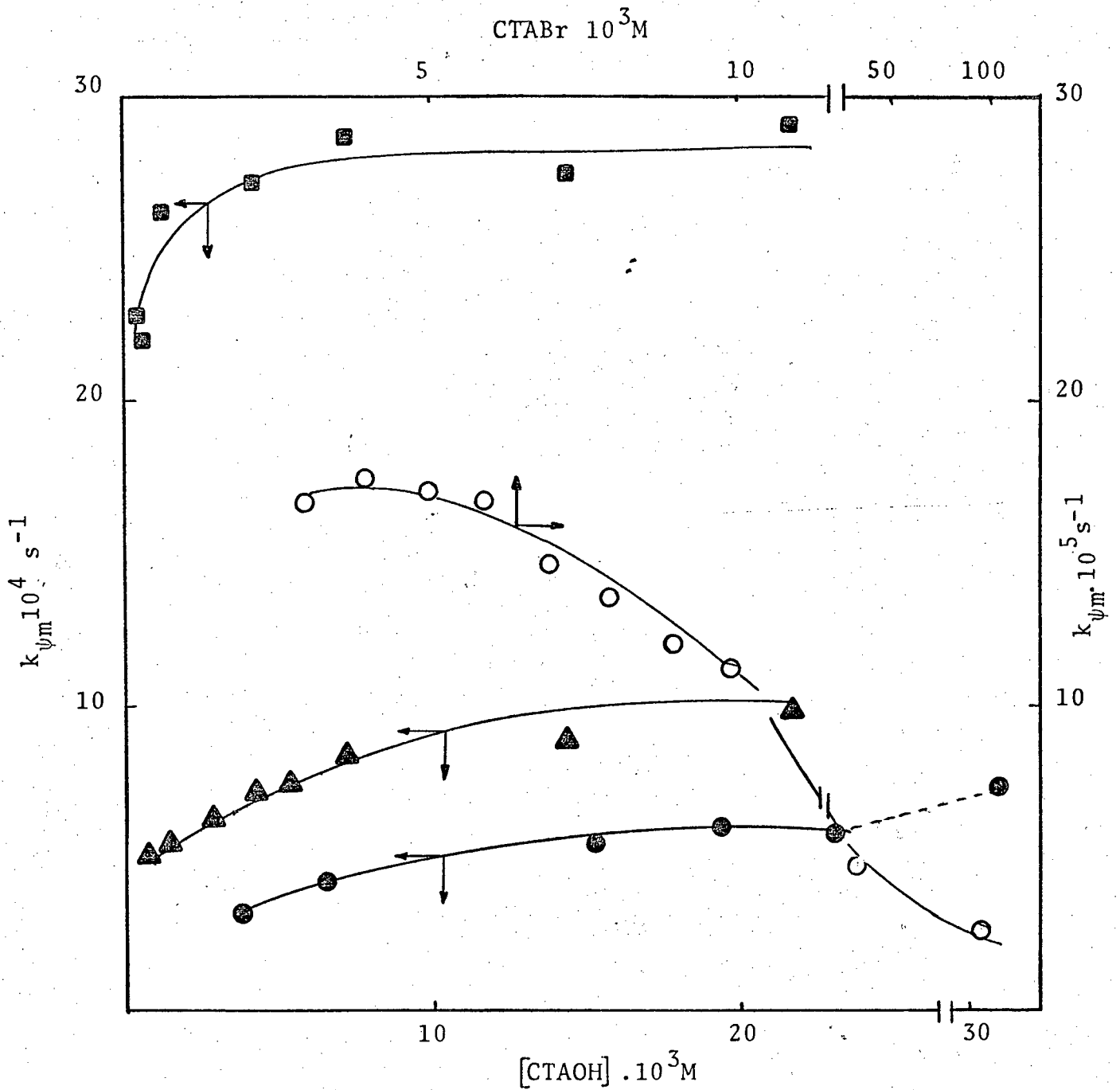


FIGURA 23 -Variação da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem para a decomposição do DDM a (●●) $[\text{OH}] = 0$; (▲▲) $[\text{OH}] = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; (■■) $[\text{OH}] = 0,323 \text{ M}$ em presença de CTAOH a 25°C .
 (○○) Em presença de CTABr com base a 25°C .

TABELA XVIII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença de CTAOH a 25° C.

CTAOH . 10 ³ M	$k_{\psi m} \cdot 10^4 s^{-1}$	$k_{2\psi} 10^2 M^{-1} s^{-1}$
3,88	2,55	6,57
6,48	3,50	5,40
15,55	4,81	3,09
19,44	6,18	3,17
23,32	5,77	2,47
32,40	7,49	2,31

TABELA XIX- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença de CTAOH a 25° C $KOH = 1,864 \cdot 10^{-2} M$

CTAOH $\cdot 10^3 M$	$k_{\psi m} \cdot 10^4 s^{-1}$	$k_{2\psi} 10^2 M^{-1} s^{-1}$
0,87	5,25	2,69
1,46	5,52	2,74
2,93	6,33	2,94
4,39	7,18	3,11
5,86	7,20	2,93
7,32	8,15	3,14
14,6	8,88	2,67
21,9	9,83	2,42

TABELA XX- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com base em presença de CTAOH a 25° C KOH = 0,3236 M.

CTAOH . 10 ³ M	$k_{\psi m} \cdot 10^4 s^{-1}$	$k_{2\psi} 10^3 M^{-1} s^{-1}$
0,36	22,95	7,10
0,72	22,10	6,82
1,08	26,65	8,22
4,39	27,34	8,43
7,32	28,88	8,75
14,64	27,18	8,04
21,96	29,87	8,65

3.3 - Efeito do aumento da concentração de hidróxido de sódio sobre a velocidade da reação a concentrações constantes de surfactantes.

Considerando que a constante de velocidade de pseudo - primeira ordem, k_{ψ} , parece aumentar com o aumento da concentração de íons hidróxido a concentrações constantes de surfactante, decidimos investigar quantitativamente este fenômeno.

As Tabelas, 21 a 25, 26 a 29 e 30 a 32 apresentam os resultados obtidos a concentrações constantes de CTAOH e diferentes concentrações de íons hidróxido para a desidrocloração do DDT, DDD e DDM respectivamente. É interessante salientar que em todos os casos existe um aumento da constante de velocidade de pseudo primeira ordem, k_{ψ} , a baixas concentrações de íons hidróxido até chegar a um patamar a altas concentrações, Figuras 24, 25 e 26.

Este fenômeno de "saturação cinética" com respeito ao íon hidróxido não implica de nenhuma forma que a reação seja de ordem zero com respeito aos íons hidróxido, apenas que provavelmente a micela fique saturada com íons hidróxidos e a concentração de íons não aumenta mais com acréscimo de íons hidróxido na solução. Parece nos neste estágio perigoso diagnosticar mudanças de mecanismos do tipo E_2 para E_1CB na presença de micelas pois a saturação cinética não indica neste caso uma mudança da etapa determinante da reação química senão um "simples" fenômeno de troca iônica na superfície.

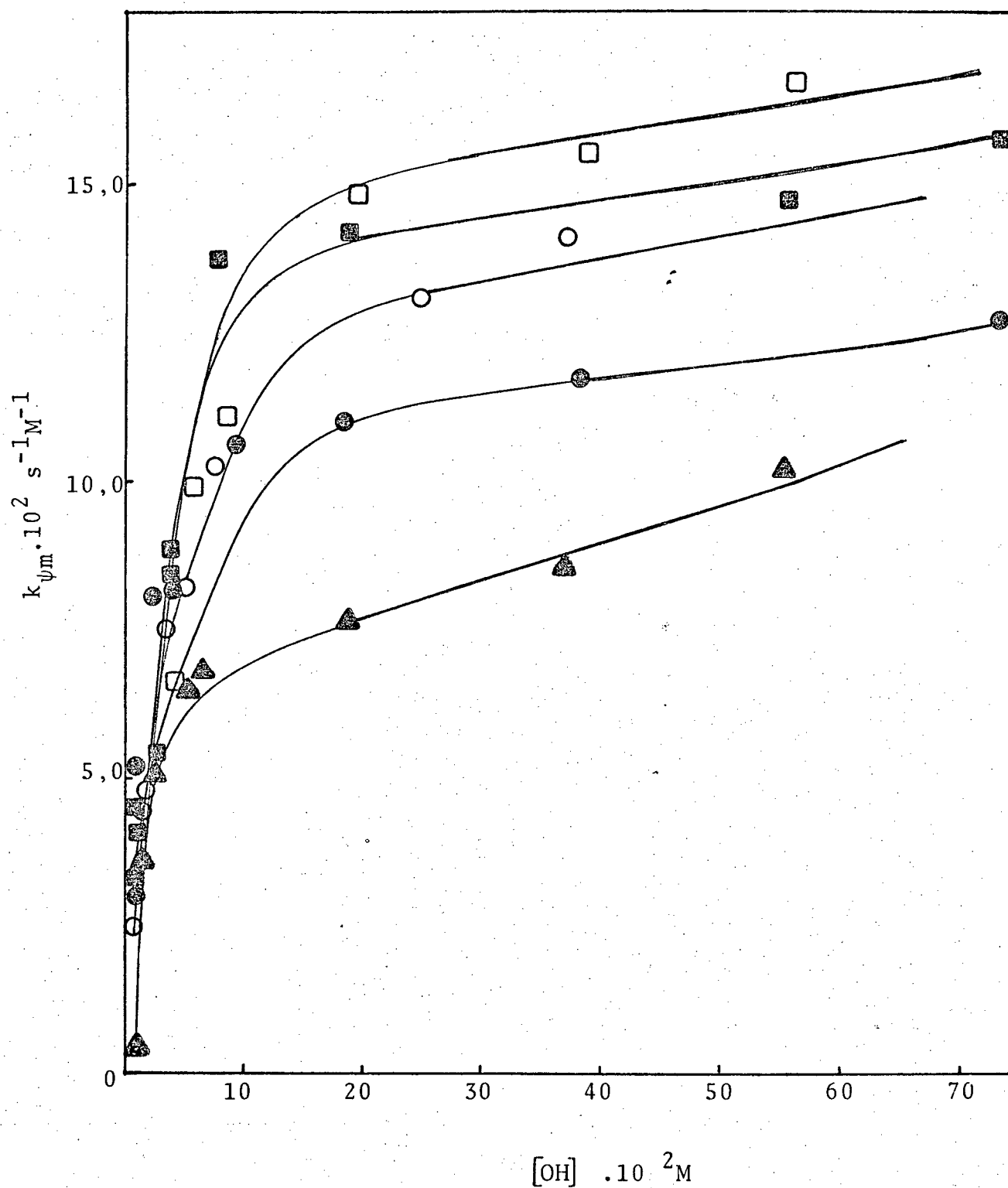


FIGURA 24 - Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDT a varias concentrações de base; (\blacktriangle) CTAOH = $1,42 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (\bullet) CTAOH = $3,81 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (\circ) CTAOH = $4,28 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (\blacksquare) CTAOH = $6,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (\square) CTAOH = $1,42 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

TABELA XXI - Constantes de velocidade de pseudo primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em $\text{CTAOH} = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{M}$ a 25°C .

$[\text{OH}] \cdot 10^2 \text{M}$	$k_{\psi m} \cdot 10^2 \text{s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
0,14	0,47	3,35
1,74	3,55	2,04
3,34	4,95	1,48
5,03	6,52	1,29
6,66	6,84	1,02
18,62	7,80	0,41
37,12	8,52	0,22
55,60	10,36	0,18

TABELA XXII- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íon hidróxido em $\text{CTAOH} = 3,81 \cdot 10^{-3} \text{M}$ a 25°C .

$[\text{OH}] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi m} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot \text{M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,38	3,01	7,92
1,29	5,33	4,13
2,20	7,21	3,27
3,11	8,15	2,62
4,03	8,25	2,04
8,59	8,29	0,96
9,51	10,74	1,12
18,86	11,08	0,58
37,73	11,74	0,31
74,33	12,83	0,17

TABELA XXIII- Constantes de velocidade pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íons hidróxido em $\text{CTAOH} = 4,28 \cdot 10^{-3}\text{M}$ a 25°C .

$[\text{OH}] \cdot 10^2\text{M}$	$k_{\psi m} \cdot 10^2\text{s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot \text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
0,42	2,50	5,95
2,05	4,73	2,30
3,68	7,59	2,06
5,31	8,27	1,55
6,94	10,26	1,47
25,42	13,14	0,51
37,40	14,17	0,37
55,88	13,84	0,24

TABELA XXIV- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH $6,36 \cdot 10^{-3}M$ a $25^{\circ}C$.

$[OH] \cdot 10^2 M$	$k_{\psi m} \cdot 10^2 s^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot M^{-1}s^{-1}$
0,63	3,21	5,09
0,81	4,14	5,11
0,99	3,59	3,62
1,17	4,40	3,76
3,36	5,33	1,58
3,91	8,40	2,14
4,28	7,70	1,79
4,32	8,62	1,99
8,02	13,86	1,72
19,11	14,28	0,74
37,60	15,84	0,42
56,09	14,58	0,25
74,58	15,84	0,21

TABELA XXV - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDT com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH $1,42 \cdot 10^{-2}M$ a $25^{\circ}C$.

$[OH] \cdot 10^2 M$	$k_{\psi m} \cdot 10^2 s^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot M^{-1} s^{-1}$
1,42	4,40	3,09
3,05	5,18	1,69
4,68	6,60	1,41
6,31	10,00	1,58
8,81	11,08	1,25
19,90	14,90	0,74
38,40	15,00	0,39
56,88	16,81	0,29

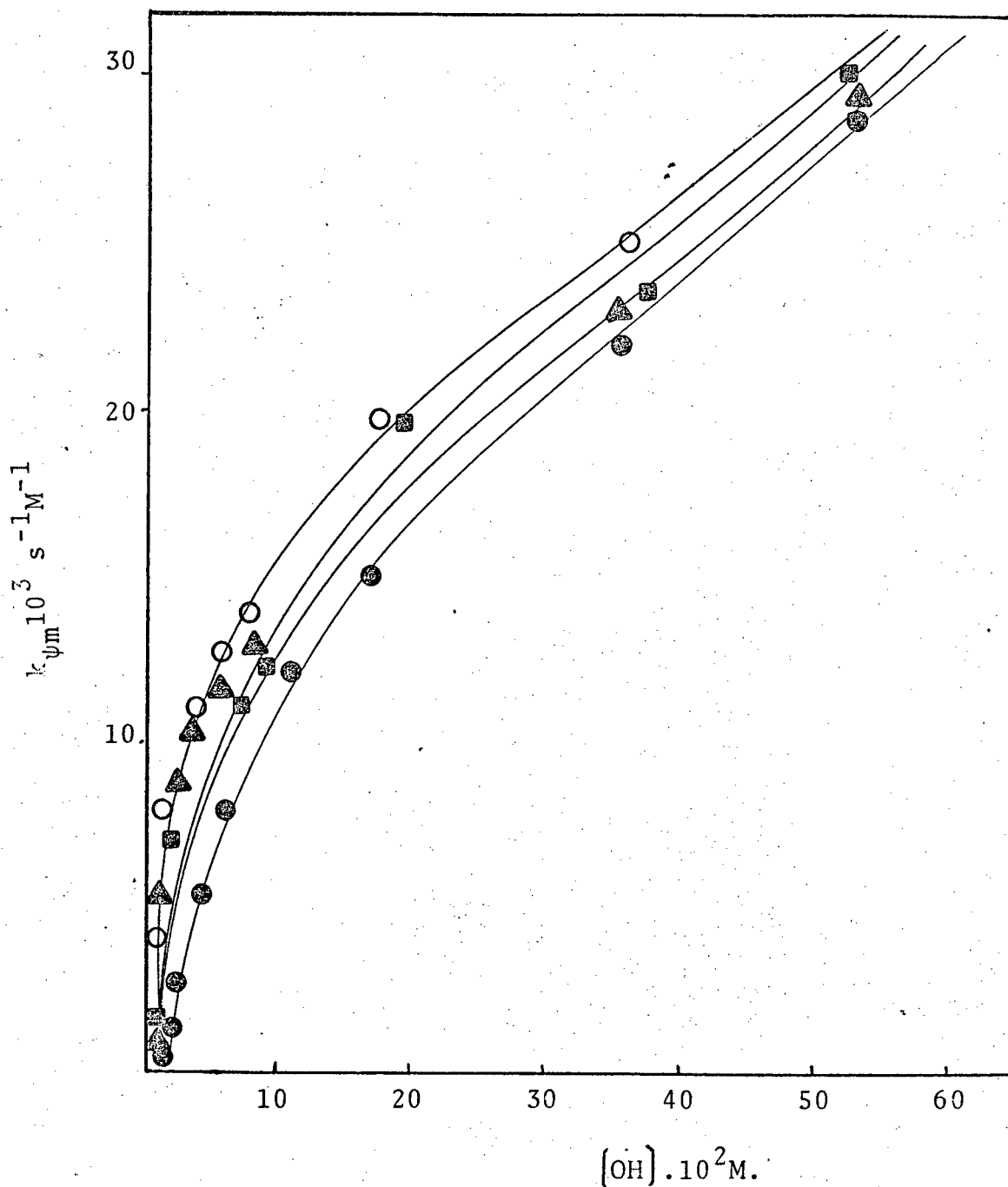


FIGURA 25- Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDD a varias concentrações de base; (● ●) CTAOH = $3,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (■ ■) CTAOH = $8,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ (▲ ▲) CTAOH = $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (○ ○) CTAOH = $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

TABELA XXVI - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH $8,78 \times 10^{-4} \text{M}$ a 25°C .

$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi m} \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$	$k_2 \psi \cdot 10^1 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,08	0,75	8,62
1,19	5,50	4,62
1,94	8,71	4,48
3,80	10,42	2,73
5,67	11,64	2,05
7,53	13,07	1,73
18,72	21,00	1,12
35,50	23,10	0,65
53,22	30,80	0,57
78,01	28,06	0,35

TABELA XXVII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íons hidróxido em CTAOH = $3,6 \cdot 10^{-4}M$ a $25^{\circ}C$.

$[OH] \cdot 10^2 M$	$k_{\psi m} \cdot 10^3 s^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^1 M^{-1} s^{-1}$
0,036	0,40	0,11
1,14	1,69	1,48
1,89	2,89	1,52
3,75	5,75	1,53
5,62	8,35	1,48
10,65	12,33	1,15
17,74	15,23	0,85
35,45	22,00	0,62
53,17	30,80	0,57

TABELA XXVIII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTAOH $1,46 \cdot 10^{-3}$ a 25°C .

$[\text{OH}] \cdot 10^2 \text{M}$	$k_{\psi m} \cdot 10^3 \text{s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^1 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
1,46	0,94	0,64
3,32	7,70	2,31
5,18	8,25	1,59
7,05	11,27	1,59
8,91	12,37	1,38
19,17	19,66	1,02
36,88	23,90	0,64
54,60	29,18	0,53
72,31	34,22	0,47

TABELA XXIX - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDD com diferentes concentrações de íon hidróxido em CTAOH = $7,32 \cdot 10^{-3}M$ a $25^{\circ}C$.

$[OH] \cdot 10^2 M$	$k_{\psi m} \cdot 10^3 s^{-1}$	$k_{2\psi} M^{-1} s^{-1}$
0,73	4,33	0,59
2,59	8,01	0,30
4,45	10,51	0,23
6,23	11,74	0,18
8,18	13,97	0,17
18,44	19,09	0,10
36,15	25,91	0,07
71,58	36,10	0,05

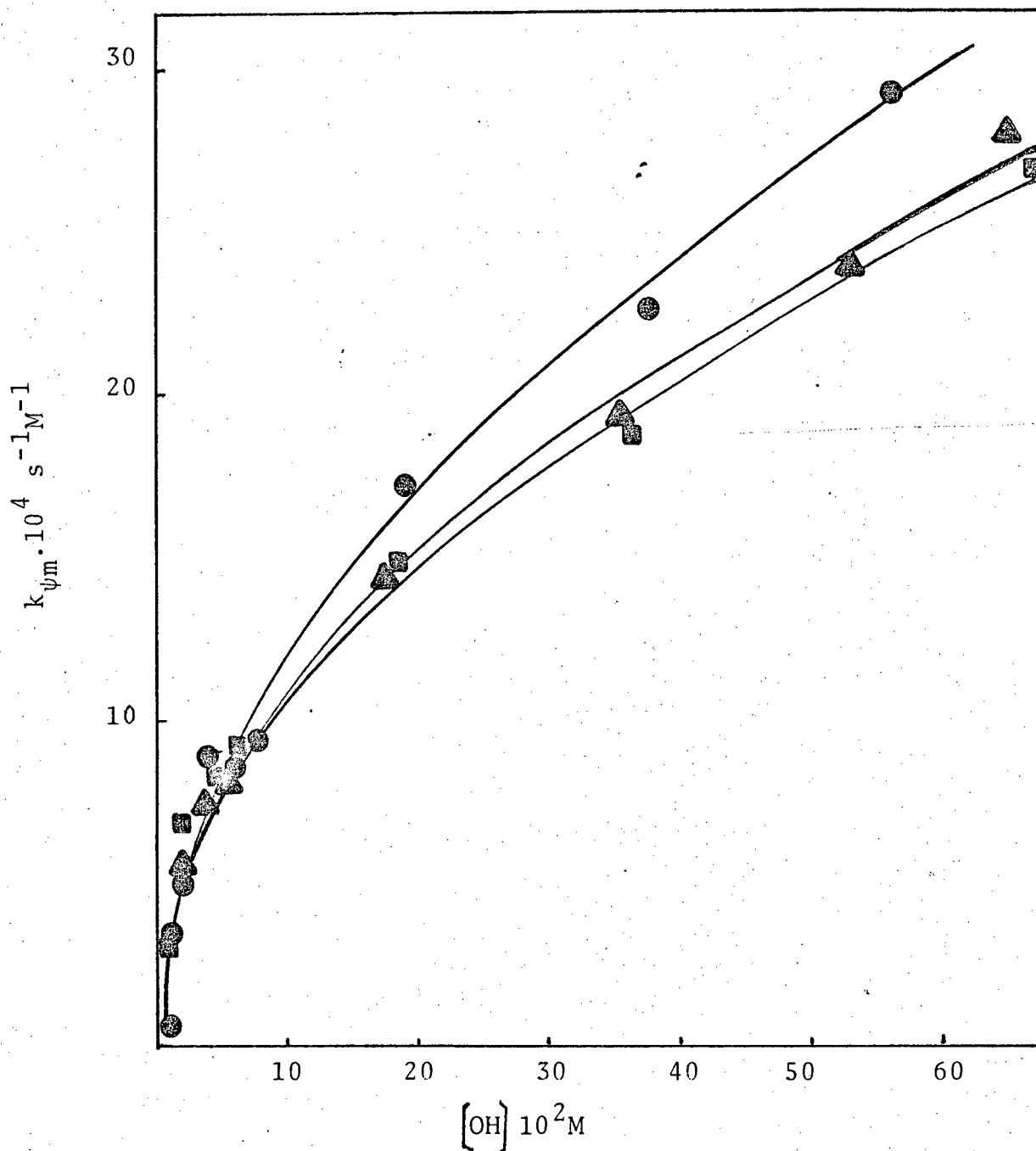


FIGURA 26 -Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDM a varias concentrações de base; (■ ■) $\text{CTAOH} = 8,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; (▲ ▲) $\text{CTAOH} = 7,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; (● ●) $\text{CTAOH} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

TABELA XXX- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com diferentes concentrações de base em CTAOH $8,78 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ a 25°C .

$[\text{OH}] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,08	0,25	3,21
1,19	3,46	2,90
1,94	4,93	2,54
3,80	8,94	2,35
5,67	8,55	1,50
7,53	9,24	1,22
18,72	17,54	0,93
37,36	22,72	0,60
56,00	29,49	0,52
78,01	28,88	0,37

TABELA XXXI- Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com diferentes concentrações de base em CTAOH $7,32 \cdot 10^{-3}$ M a 25° C.

$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\psi m} \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
0,73	3,23	2,20
2,59	6,93	2,67
4,45	8,45	1,89
6,32	9,24	1,46
8,18	9,76	1,19
18,44	14,90	0,80
36,15	18,88	0,52
71,58	27,24	0,38

TABELA XXXII - Constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem e de segunda ordem para a reação de desidrocloração do DDM com diferentes concentrações de base em CTAOH $1,464 \cdot 10^{-3}M$ a $25^{\circ}C$.

$[OH] \cdot 10^2 M$	$k_{\psi m} \cdot 10^4 s^{-1}$	$k_{2\psi} \cdot 10^2 M^{-1} s^{-1}$
0,14	0,39	2,78
2,00	5,29	2,64
3,86	7,37	1,90
5,73	8,05	1,40
7,59	9,24	1,21
17,85	14,44	0,80
35,56	19,25	0,54
53,28	23,90	0,44
70,99	26,65	0,37

3.4 - Efeito da variação da concentração de brometo de potássio a concentrações constantes de hidróxido e CTAOH.

A fim de verificar se o comportamento cinético observado é devido à hidrólise do surfactante CTAOH, foram determinadas as constantes de velocidade em presença de brometo de potássio mantendo-se constante as concentrações de CTAOH e KOH. Basicamente espera-se que quando a concentração de CTAOH for igual à concentração de brometo de potássio o sistema se comporte semelhante ao CTABr. Nas Tabelas 38, 39 e 40, estão os dados obtidos para a inibição da reação de desidrocloração de DDT, DDD e DDM por KBr como pode ser facilmente visualizado nas Figuras 27, 28 e 29, em todos os casos um aumento da concentração de KBr resulta num decréscimo do valor de k_{ψ} . Ainda mais, para concentrações estequiométricas de CTAOH e KBr os resultados são idênticos aos obtidos com CTABr. As três curvas são idênticas quanto à forma e indicam que a inibição, tal como fosse esperado, é independente do substrato orgânico sendo apenas dependente da natureza do sal agregado ao sistema.

Estes resultados, dão validade aos dados experimentais descritos anteriormente.

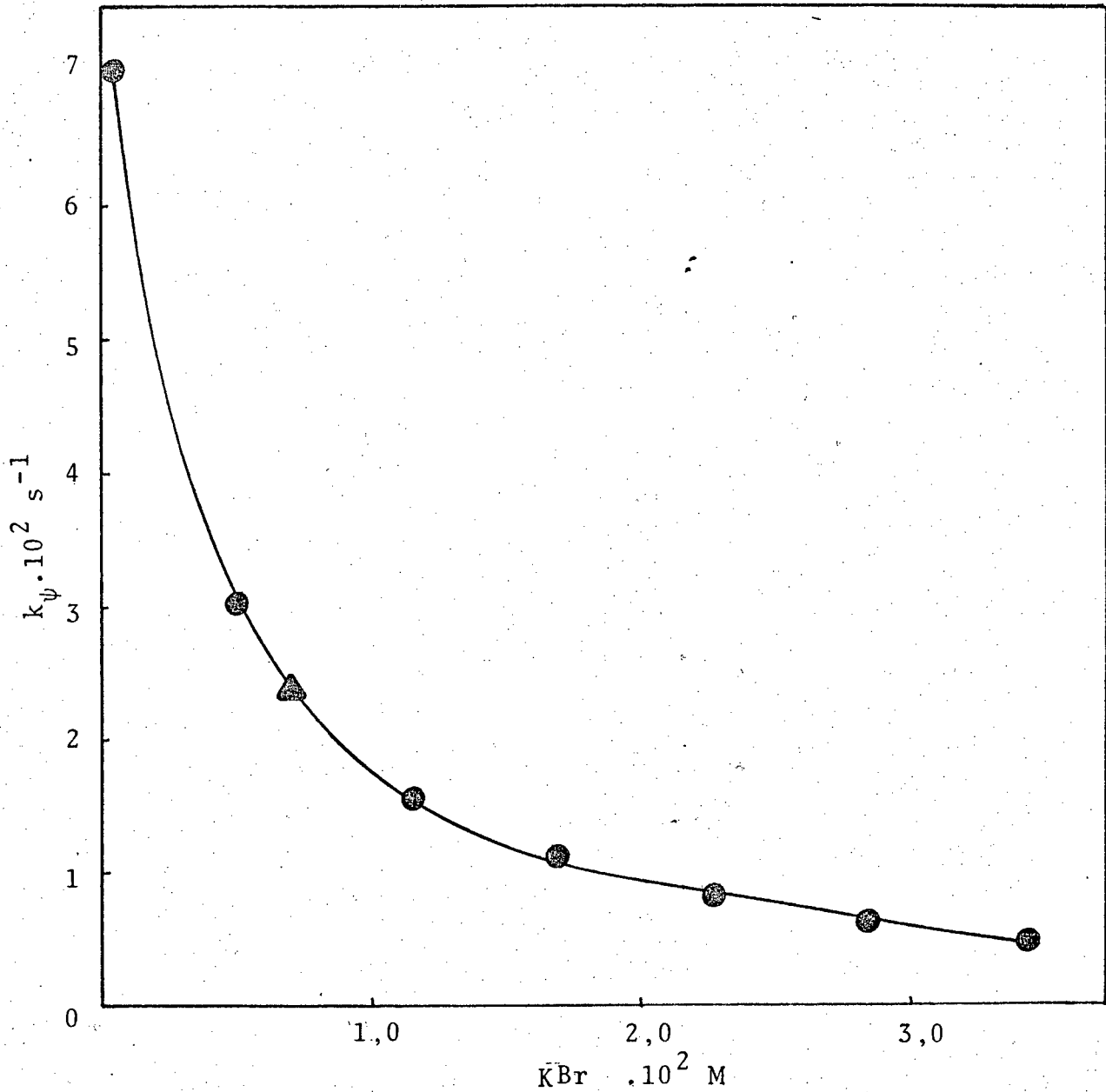


FIGURA 27-Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDT em CTAOH a 25°C em função da concentração de Br^- .

$\text{KOH} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{CTAOH} = 7,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

(● ●) Corresponde à adição de íons brometo.

(▲) Corresponde ao valor de CTABr^{20} .

TABELA XXXIII - Efeito da concentração de KBr sôbre a velocidade da reação de pseudo primeira ordem da desidroclo_oração do DDT com base em presença de CTAOH a 25°C
 KOH = $1,86 \cdot 10^{-2} \text{M}$; CTAOH = $7,32 \cdot 10^{-3} \text{M}$

KBr $\cdot 10^2 \text{M}$	$k_{\psi} \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$	$1/k_{\psi} \cdot \text{s}$
0	7,01	14,26
0,57	3,08	32,46
1,15	1,55	64,51
1,72	1,17	85,47
2,30	0,80	125,00
2,87	0,65	153,84
3,45	0,48	208,33

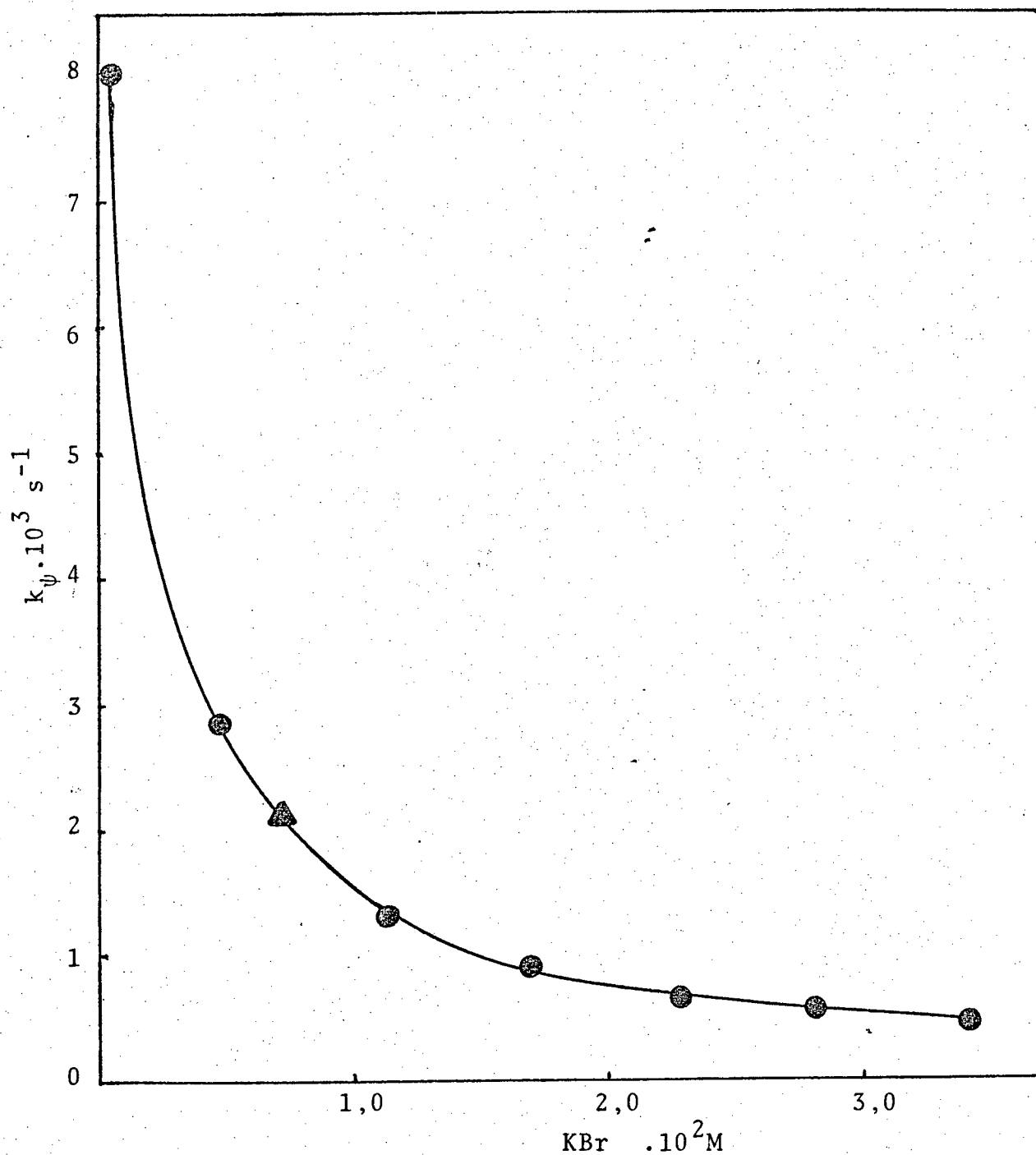


FIGURA 28 -Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDD em CTAOH a 25°C em função da concentração de Br^- .

$\text{KOH} = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; $\text{CTAOH} = 7,32 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

(● ●) Corresponde a adição de íons brometo.

(▲) Corresponde ao valor de CTABr^{20}

TABELA XXXIV - Efeito da concentração de KBr sôbre a velocidade da reação de pseudo primeira ordem da desidroclo_oração do DDD com base em presença de CTAOH a 25°C. KOH = $1,86 \cdot 10^{-2}$ M; CTAOH = $7,32 \cdot 10^{-3}$ M.

KBr $\cdot 10^2$ M	$k_{\psi} \cdot 10^3$ s ⁻¹	1/ $k_{\psi} \cdot s$
0	7,96	125,62
0,57	2,84	352,11
1,15	1,23	813,00
1,72	0,91	1098,90
2,30	0,67	1492,53
2,87	0,59	1694,91
3,45	0,42	2380,95

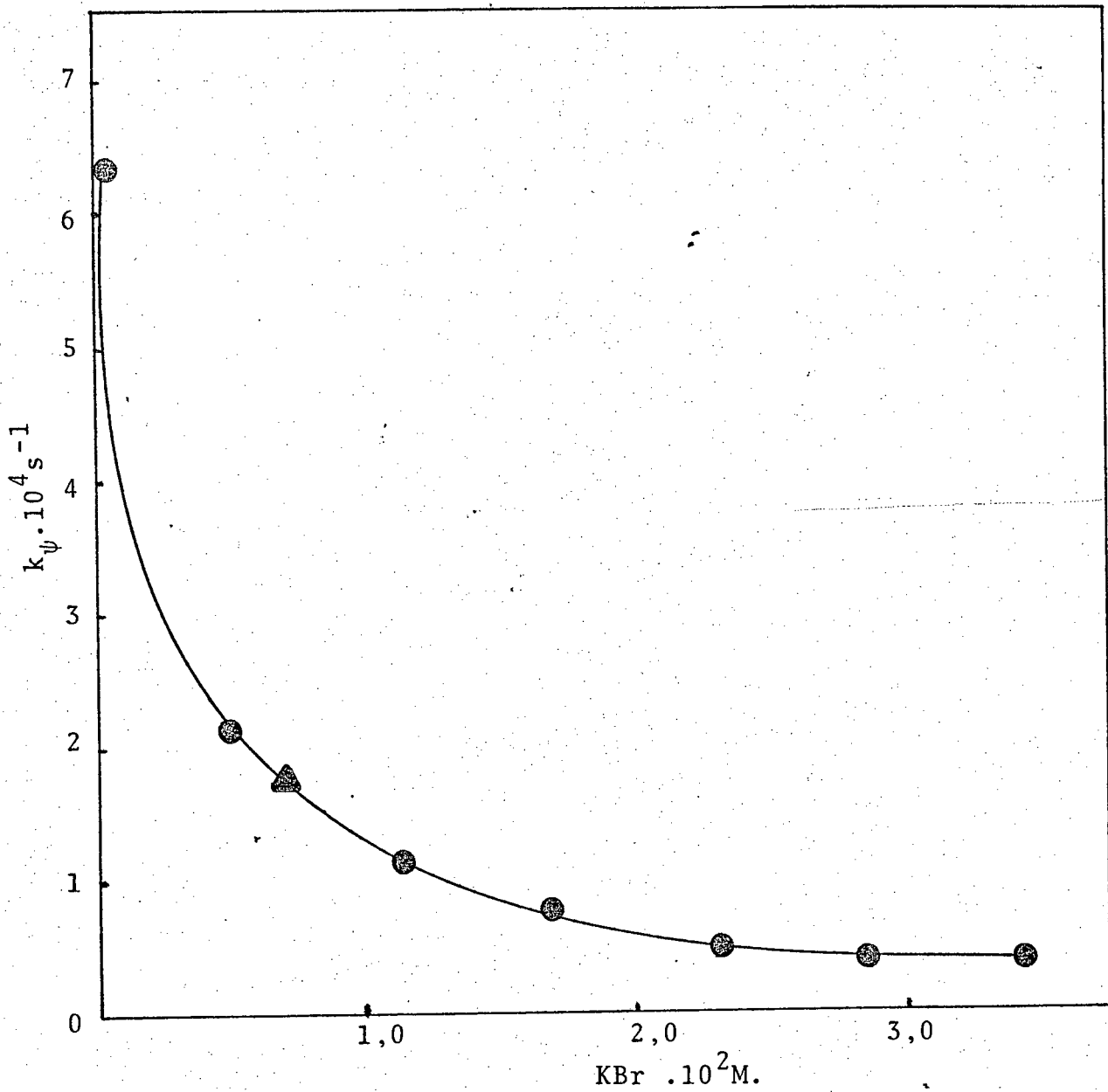


FIGURA 29 -Variação da constante de velocidade de pseudo primeira ordem para a decomposição do DDM em CTAOH a 25°C em função da concentração de Br^- .

$KOH = 1,86 \cdot 10^{-3} M$; $CTAOH = 7,32 \cdot 10^{-3} M$.

(●) Corresponde à adição de íons brometo.

(▲) Corresponde ao valor de CTABr.²⁰

TABELA XXXV - Efeito da concentração de KBr sobre a velocidade da reação de pseudo primeira ordem da desidrocloreção do DDM com base em presença de CTAOH a 25°C
 $\text{KOH} = 1,86 \cdot 10^{-2} \text{M}$; $\text{CTAOH} = 7,32 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

$\text{KBr} \cdot 10^2 \text{M}$	$k_{\psi} \cdot 10^4 \text{s}^{-1}$	$1/k_{\psi} \cdot \text{s}$
0	6,35	1574,80
0,57	2,16	4629,62
1,15	1,18	8474,57
1,72	0,78	12820,51
2,30	0,49	20408,16
2,87	0,45	22222,22
3,45	0,40	25000,00

3.5 - Aplicação do modelo de pseudofase aos resultados experimentais.

Tal como já é esperado, para reações bimoleculares entre um substrato hidrofóbico (DDT, DDD e DDM) e um íon univalente hidrofílico (OH^-) as micelas catiônicas funcionam como catalistas bastante eficientes. O modelo de Berezim, Martinek e colaboradores¹¹ pode ser aplicado ao tratamento dos dados cinéticos. A equação derivada por Berezim e colaboradores, adaptada ao nosso sistema é:

$$k_{2\psi} = \frac{\frac{k_{2m}}{\bar{V}} \cdot K_{\text{DDT}} \cdot K_{\text{OH}} C_D + k_2^0}{(1 + K_{\text{DDT}} C_D) (1 + K_{\text{OH}} C_D)} \quad (23)$$

Onde: $k_{2\psi}$ = constante de velocidade de segunda ordem experimental.

k_{2m} = constante de velocidade de segunda ordem na fase micelar.

k_2^0 = constante de velocidade de segunda ordem na fase aquosa.

\bar{V} = volume molar do surfactante

K_{DDT} = constante de ligação do DDT

K_{OH} = constante de ligação do íon hidróxido

C_D = concentração de surfactante micelizado.

A Equação 23 pode ser facilmente rearranjada para:

$$\frac{C_D}{k_{2\psi} - k_2^0} = \alpha + \beta \frac{C_D k_{2\psi}}{k_{2\psi} - k_2^0} + \gamma \frac{C_D^2 k_{2\psi}}{k_{2\psi} - k_2^0} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} \text{Onde: } \alpha &= \bar{V} / k_{2m} K_{\text{DDT}} K_{\text{OH}} \\ \beta &= \alpha (K_{\text{DDT}} + K_{\text{OH}}) \\ \gamma &= \bar{V} / k_{2m} \end{aligned}$$

A avaliação de α na Equação 24 pode ser feita através de um gráfico de $C_D / k_{2\psi}$ versus C_D onde em condições limites quando a concentração de C_D tende a zero o valor de $C_D / k_{2\psi}$ é igual a α . As Figuras 30, 31 e 32, mostram a extrapolação de pelo método acima descrito. Nos casos de DDD e DDM o valor de α é muito pequeno e não pode ser avaliado com segurança. Porém para o DDT um valor de α de $2,5 \cdot 10^{-4} \text{M}^2 \text{s}$, foi obtido. Usando os valores de α é possível avaliar β e γ através da Equação 25.

$$\frac{C_D / k_{2\psi} - \alpha}{C_D} = \beta + \gamma C_D \quad (25)$$

Para os casos de DDD e DDM a Equação 25 pode ser simplificada considerando que α é aproximadamente zero, portanto teremos:

$$1 / k_{2\psi} = \beta + \gamma C_D \quad (26)$$

As figuras 33, 34 e 35, mostram o tratamento dos dados experimentais segundo as Equações 24 e 25.

Como pode ser facilmente visualizado o tratamento teórico dos dados é consistente com os valores experimentais. Os valores de ρ indicam uma boa correlação entre a teoria e os experimentos. Os valores de $\gamma (\bar{V} / k_{2m})$ aumentam

na ordem $\gamma_{DDT} < \gamma_{DDD} < \gamma_{DDM}$. Um resultando que indica que o CTAOH é um catalisador mais eficiente na desidrocloração do DDT que na do DDD e do DDM. Usando-se um valor de \bar{V} (volume micelar) de 0,350 é possível estimar quantitativamente k_{2m} , os valores de γ (\bar{V} / k_{2m}) aumentam na ordem $\gamma_{DDT} < \gamma_{DDD} < \gamma_{DDM}$. Um resultado que indica que o CTAOH é um catalizador mais eficiente na desidrocloração de DDT que na de DDD e que na de DDM.

Usando um valor de $\bar{V} = 0,35$ ²⁰ é possível estimar k_{2m} , os valores assim obtidos estão na Tabela 36, em conjunto com os valores de k_{2m} para o mesmo sistema obtidos usando-se CTABr e CHEDAB ²⁰ como catalisadores, e também na ausência de catalisador.

As eficiências catalíticas dos diferentes surfactantes podem ser visualizados comparando os valores de k_{2m} / k_2^0 .

Sendo que para o CTABr não ocorre uma diminuição da energia de ativação para DDD e DDM e exerce um efeito catalítico de 2 : 1 vezes comparadas a desidrocloração do DDT. O CTAOH possui um efeito catalítico comparavel ao obtido usando micelas funcionais CHEDAB. Este resultado não é surpreendente pois CTAOH deveria ser equivalente a uma micela de CTABr a altas concentrações de hidróxido de sódio. Ou seja a incorporação de íons hidróxido na superfície da micela é muito mais eficiente com CTAOH que com CTABr.

As constantes de velocidade de segunda ordem experimentais para as reações de desidrocloração do DDT, DDD e DDM feitas em presença de KBr e CTAOH, diminuem sensivelmente até valores comparáveis com os obtidos com CTABr como catalista Figura 27,28 e 29.

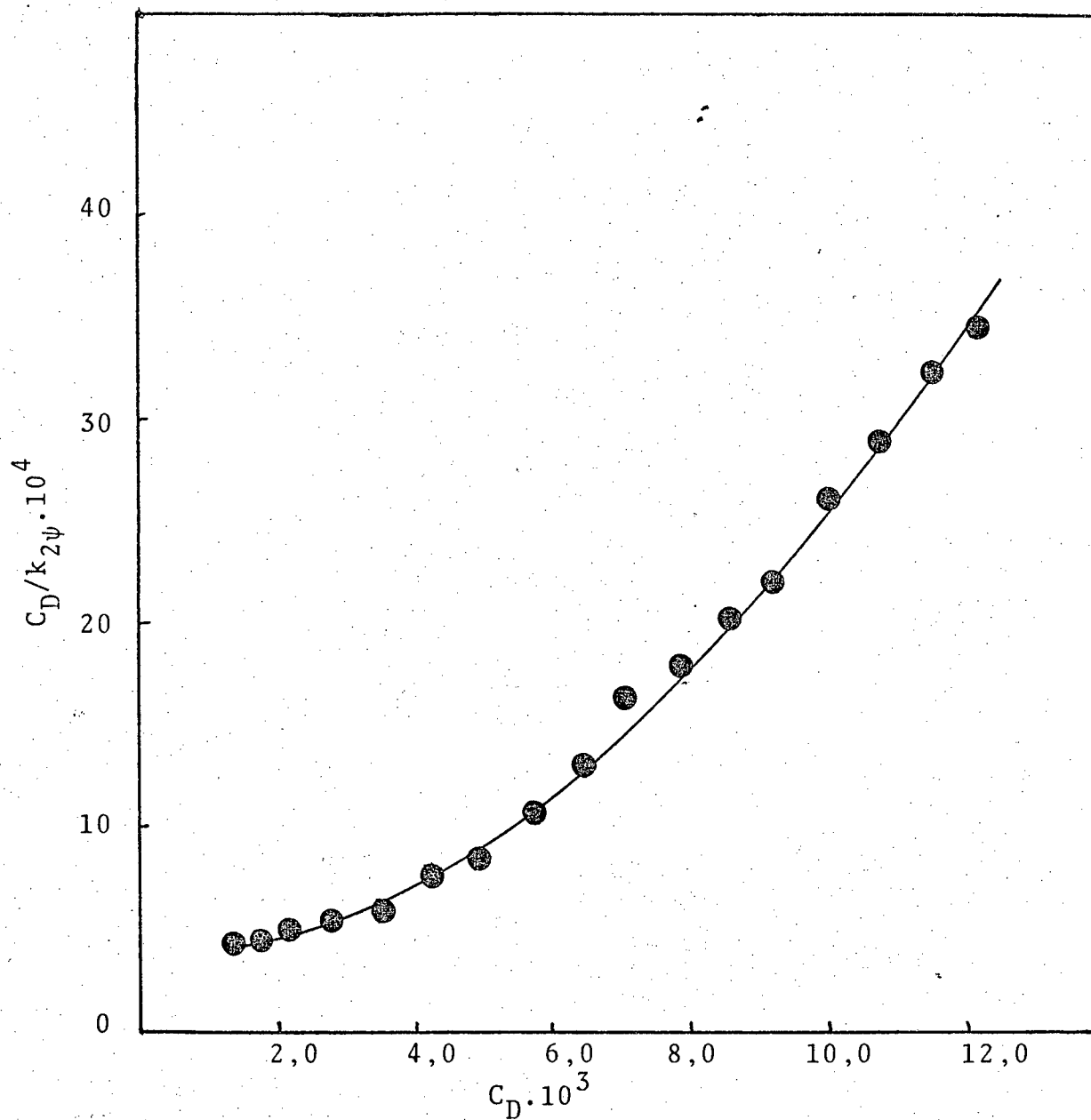


FIGURA 30 - Variação de $C_D/k_{2\psi}$ para o DDT em função da concentração de CTAOH a 25°C.

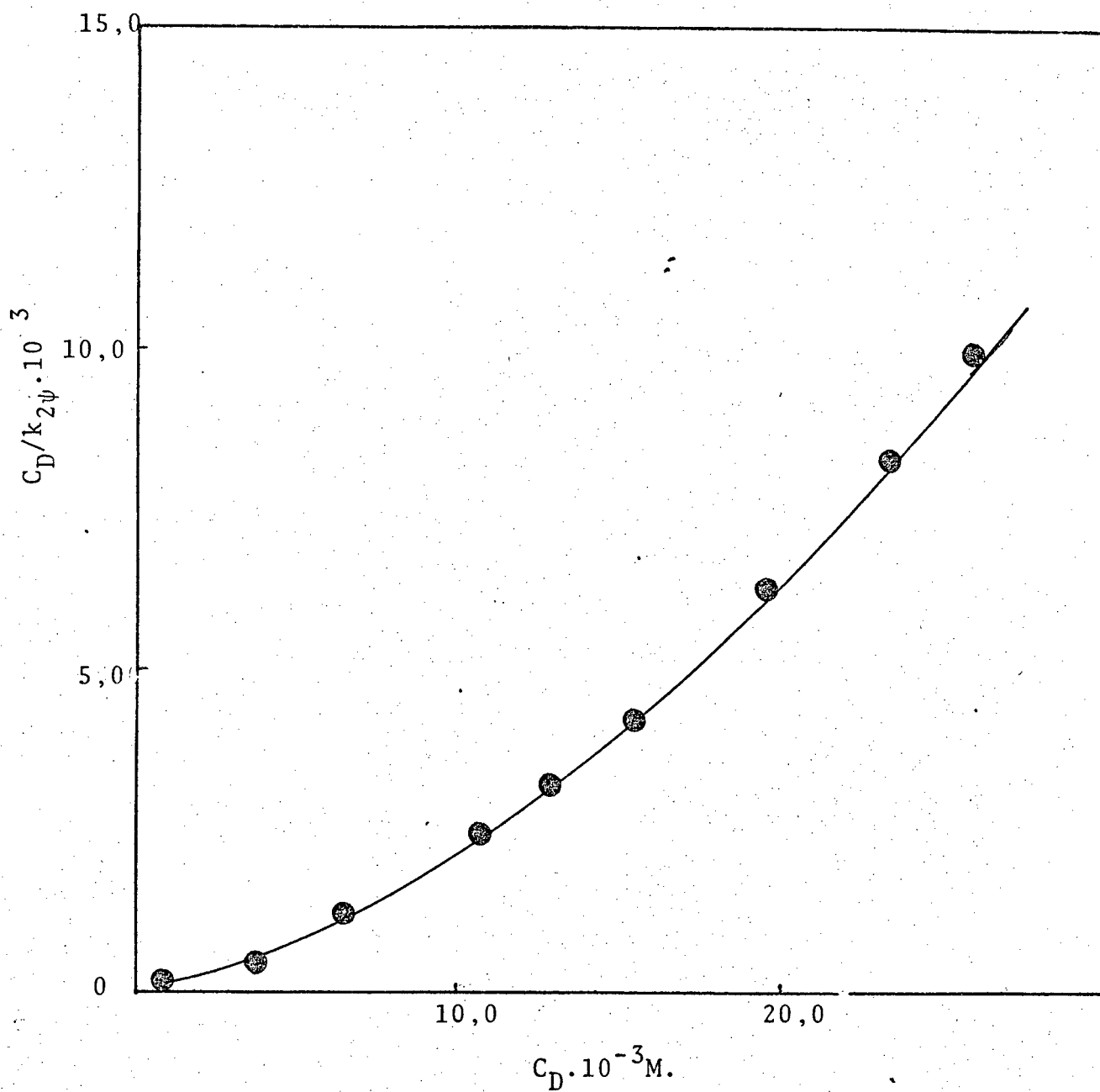


FIGURA 31 - Variação de $C_D/k_{2\psi}$ para o DDD em função da concentração de CTAOH a 25°C.

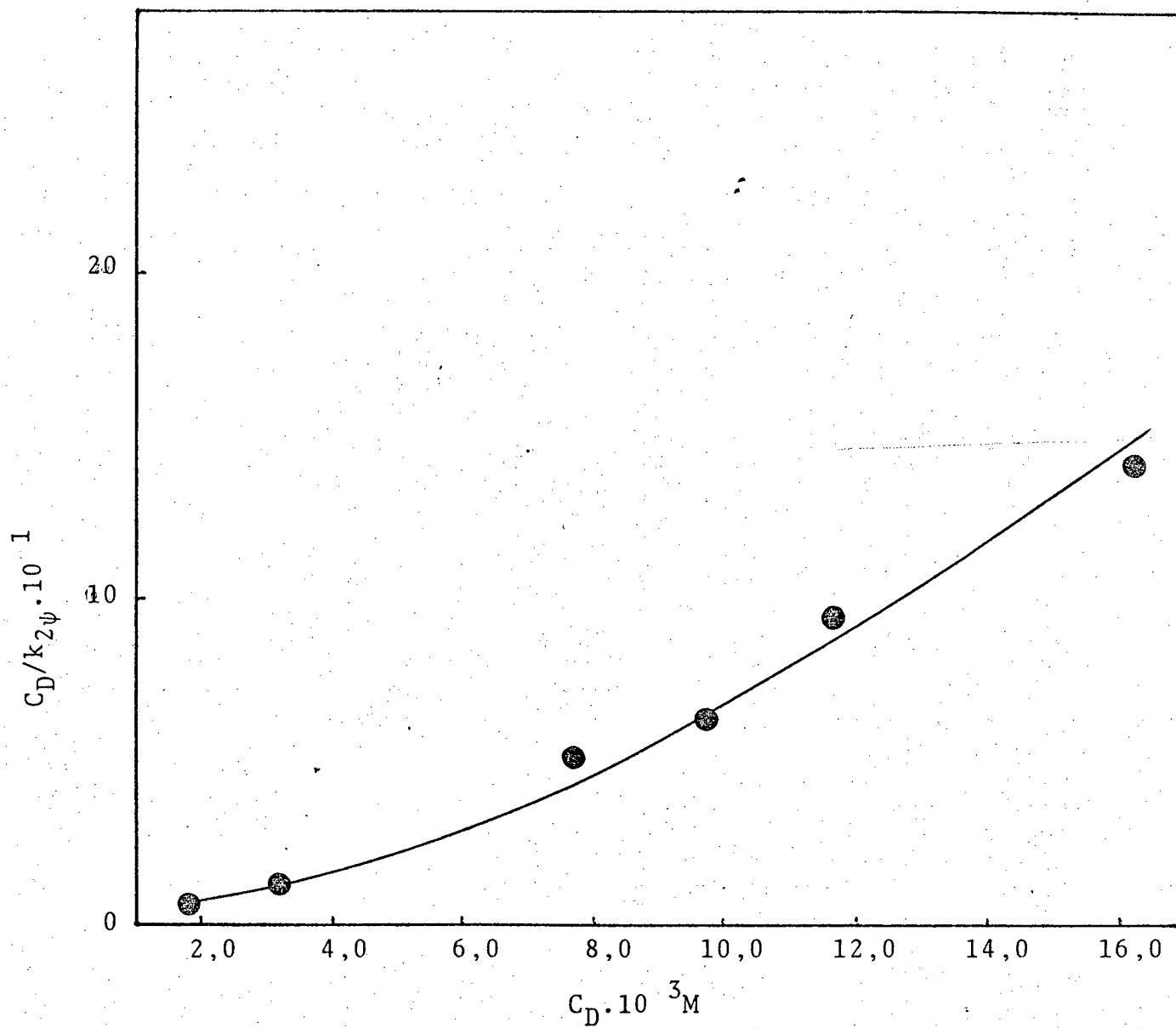


FIGURA 32 - Variação de $C_D/k_{2\psi}$ para o DDM em função da concentração de CTAOH a 25°C.

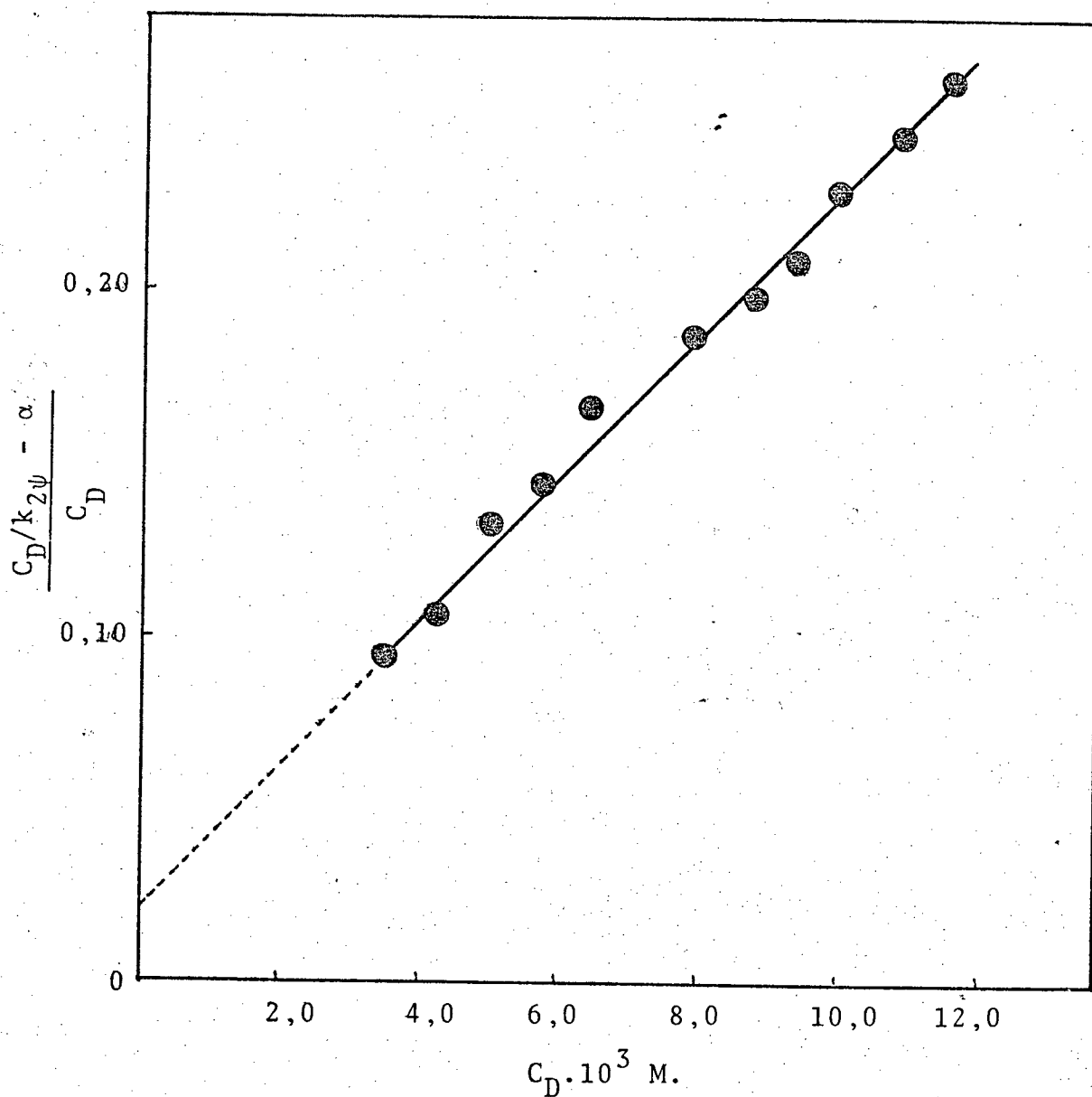


FIGURA 33 - Gráfico dos valores de $\frac{C_D/k_{2\psi} - \alpha}{C_D}$ para a desidrocloração do DDT em função da concentração de CTAOH, a 25°C.

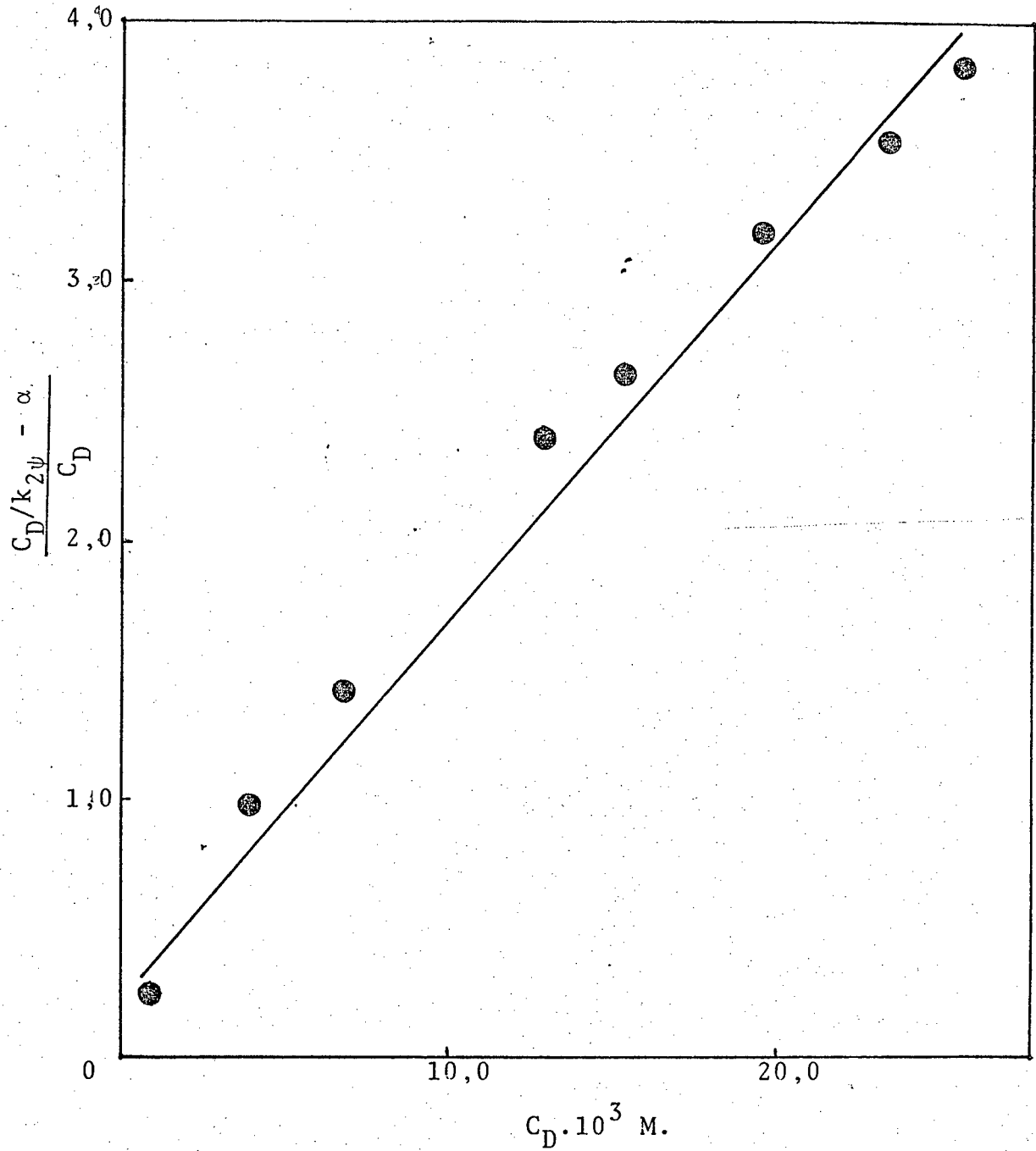


FIGURA 34 - Gráfico dos valores de $\left[\frac{C_D}{k_{2\psi}} - \alpha \right] / C_D$ para a desidrocloração do DDD em função da concentração de CTAOH, a 25°C.

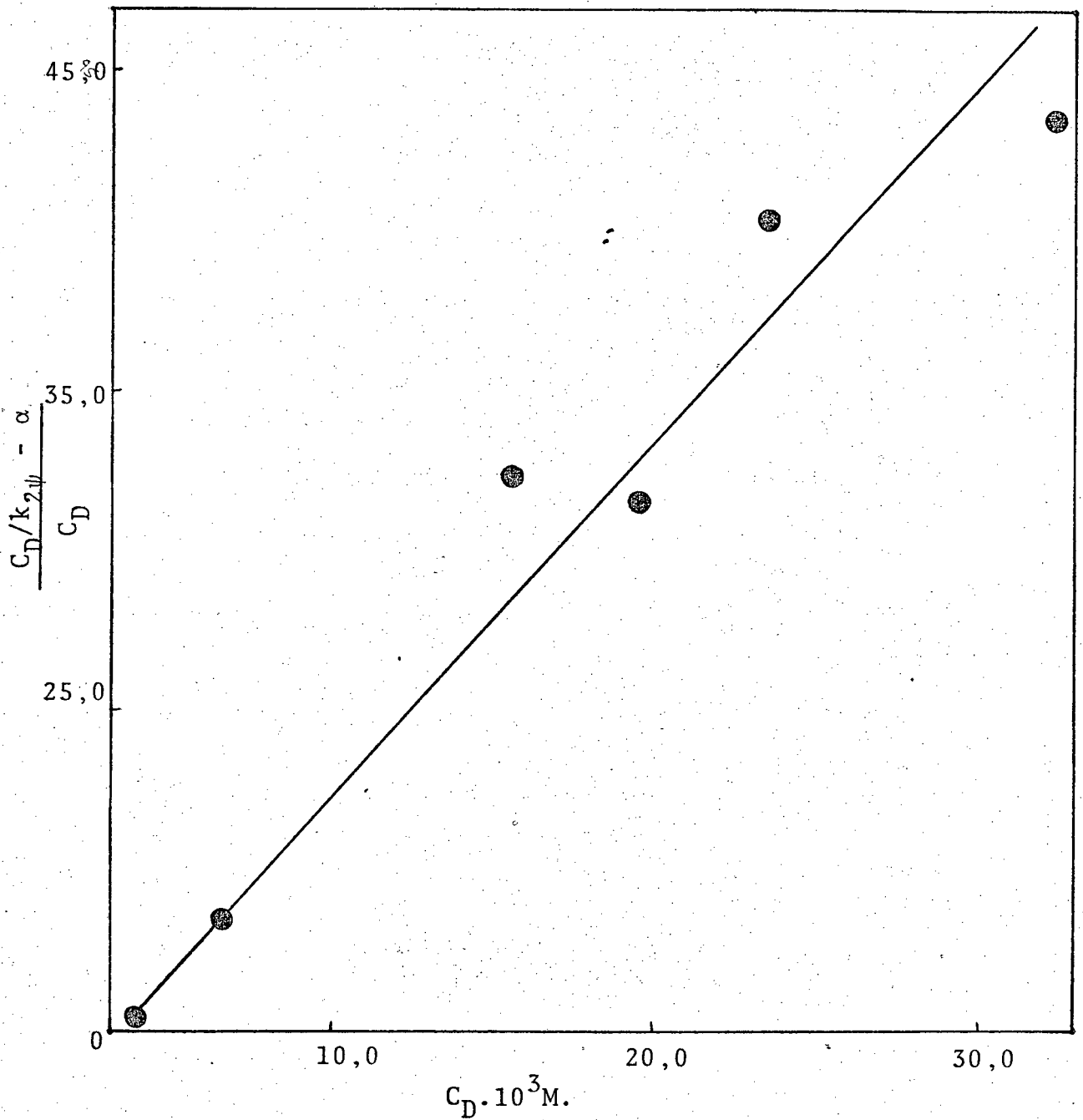


FIGURA 35 - Gráfico dos valores de $\left[\frac{C_D/k_{2\psi} - \alpha}{C_D} \right]$ para a desidroclo_{ra}ção do DDM em função da concentração de CTAOH, a 25°C.

CATALIZADOR

SUBSTRATO	a			b		
	NENHUM	CTABr ^a	CHEDAB ^a	CTAOH ^b		
k_2^0 M ⁻¹ s ⁻¹	k_{2m} M ⁻¹ s ⁻¹	k_{2m}/k_2^0	k_{2m}^{-1} s ⁻¹	k_{2m}/k_2^0	k_{2m}^{-1} s ⁻¹	k_{2m}/k_2^0
DDT	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	2,1	$3,0 \cdot 10^{-2}$	9,7	$1,8 \cdot 10^{-2}$
DDD	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$	0,65	$2,7 \cdot 10^{-3}$	2,7	$3,0 \cdot 10^{-3}$
DDM	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,21	$3,3 \cdot 10^{-4}$	1,8	$3,4 \cdot 10^{-4}$

a) Tomadas da referência²⁰

b) Na ausência de NaOH agregado ao sistema

TABELA XXXVI-Valores de k_{2m} , segundo o tratamento de Berezin e colaboradores para as reações de desidrocloreção do DDT,DDD e DDM.

3.5.1 - Aplicação do modelo de Romsted para inibição de catalise micelar.

O tratamento das curvas de inibição por sais Figuras 27, 28, 29, foi feito segundo modelo de Romsted, o qual é uma extensão da teoria de Berezin para efeito de eletrólitos na velocidade da reação em presença de micelas. Segundo Romsted, na presença de sais a Equação 27 descreve a variação da constante de velocidade observada em função da quantidade de sal agregado ao sistema.

$$1 / k_{\psi} = \frac{OH}{k_{2m} \beta C_D} + \frac{K_{Br} / OH}{k_{2m} \beta C_D} Br_T \quad (27)$$

Usando a equação é possível calcular o valor de K_{Br} / OH a constante de troca iônica brometo hidróxido, na superfície da micela, o qual deveria ser o mesmo para os três sistemas estudados. As Figuras 36, 37, 38, mostram o tratamento dos resultados obtidos experimentalmente segundo a equação 27.

Os valores de K_{Br} / OH foram obtidos a partir da relação:

$$\frac{\text{Coeficiente angular}}{\text{Coeficiente linear}} \times OH_T^-$$

Os valores encontrados para a constante de troca iônica foram 15, 19,3 e 13,6 para DDT, DDD e DDM respectivamente.

Estes valores correspondem teoricamente ao recíproco da constante $K_{OH/Br}$ normalmente encontrada em literatura para o efeito inibitório de sais em reações catalizadas por CTABr.

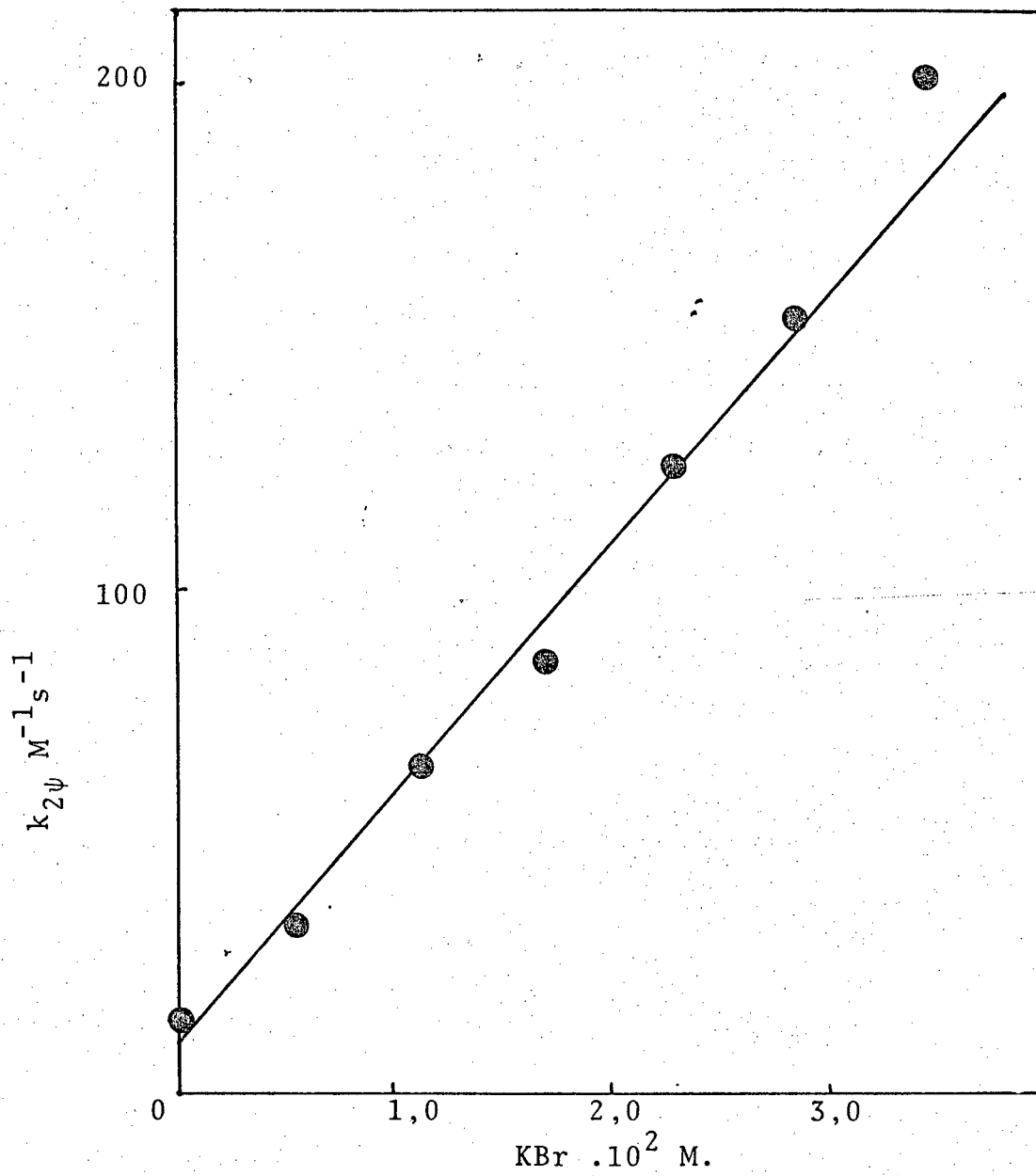


FIGURA 36 -Determinação da constante de troca iônica $K_{\text{OH}/\text{Br}}$ para a desidrocloração do DDT segundo o modelo de Romsted

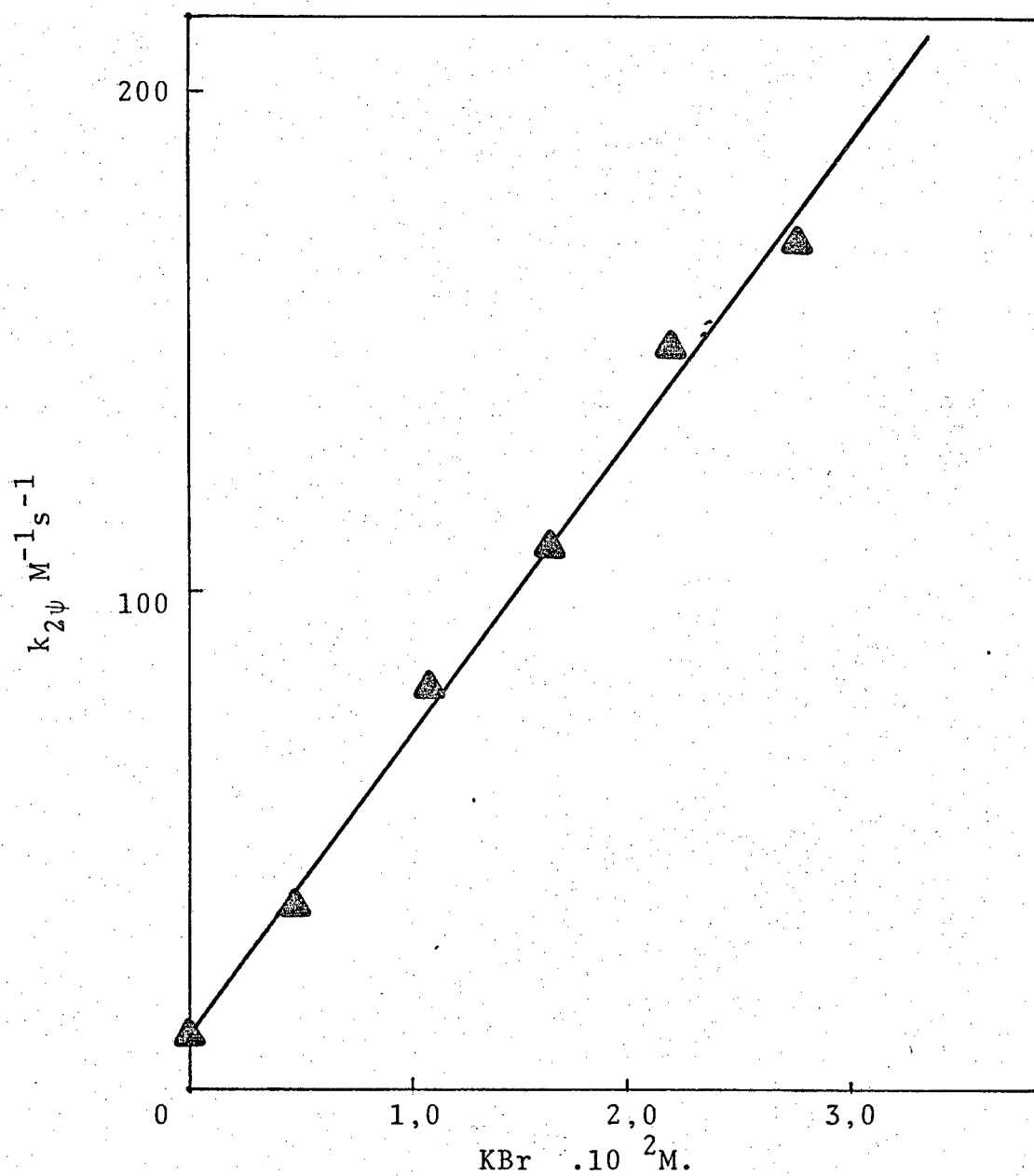


FIGURA 37 - Determinação da constante de troca iônica $K_{OH/Br}$ para a desidrocloreção do DDD segundo o modelo de Romsted.

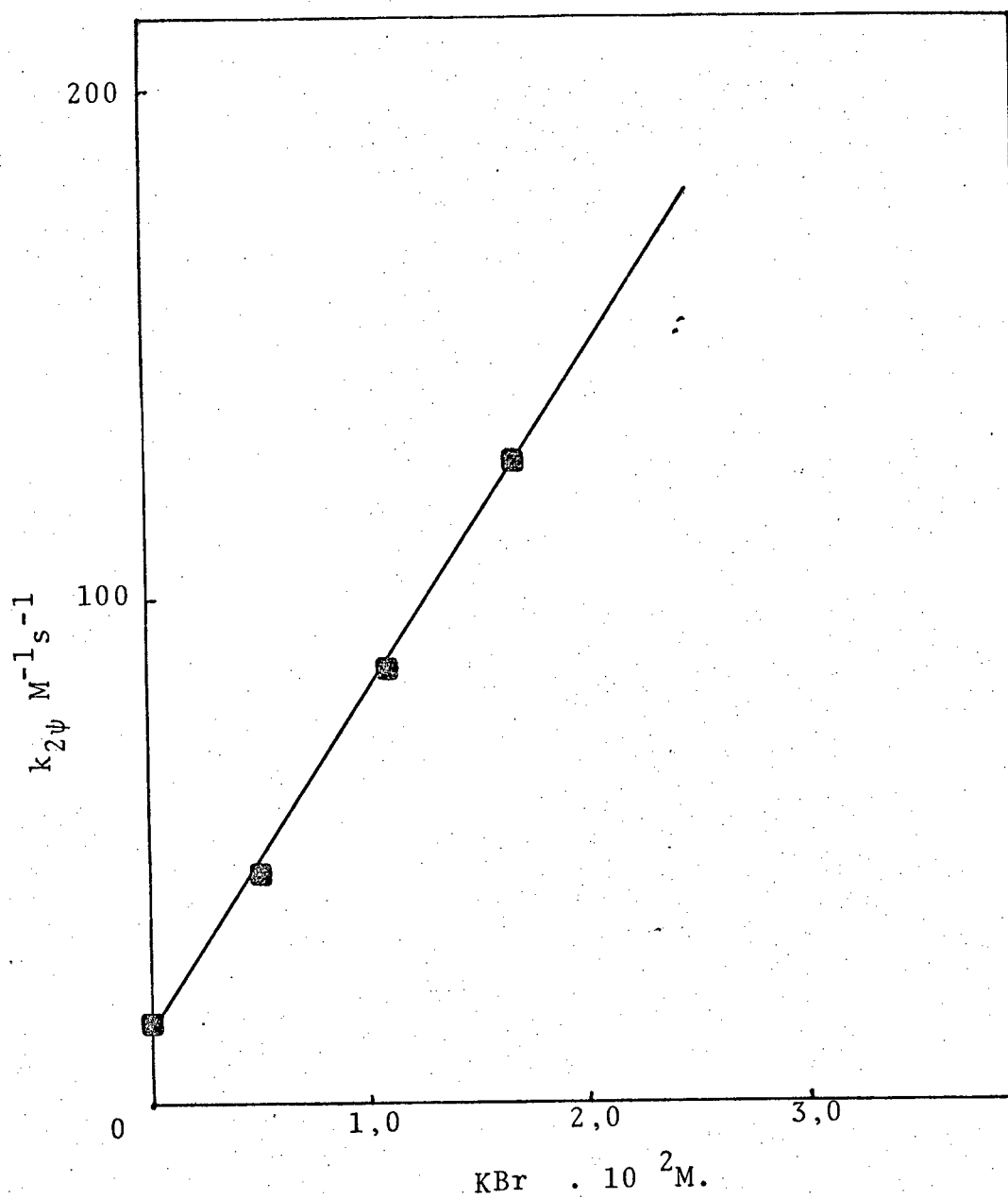


FIGURA 38 - Determinação da constante de troca iônica $K_{OH/Br}$ Para a desidrocloração de DDM segundo o modelo de Romsted.

Assim as constantes calculadas anteriormente correspondem a valores de $K_{OH/Br}$ de 0,063; 0,052 e 0,073 para DDT, DDD e DDM respectivamente. Considerando o erro experimental nos parece que a concordância entre os valores obtidos é satisfatório e um valor de $0,063 \pm 0,010$ representa um valor médio razoável para nosso sistema. Parece interessante salientar que valores de $K_{OH/Br}$ de $0,048^{42}$ e $0,08 \pm 0,02$ tem sido publicados, valores que se assemelha com os nossos dentro da margem de erro experimental. Fato que valida o tratamento dos dados e reafirma a natureza da micela de CTAOH.

3.5.2 - Reações de desidrocloreção a concentrações constantes de surfactantes.

O aumento da constante de velocidade de pseudo primeira ordem observada $k_{\psi m}$ em função da concentração de íon hidróxido não é previsto na teoria de pseudo-fase para catálise micelar. De fato, segundo a teoria da pseudo-fase a concentração de contraíons na camada de Stern não deve aumentar após a saturação da micela com contraíons. No caso de micelas de CTAOH, seria portanto de se esperar que a adição de íons hidróxido não afetasse a velocidade da reação, ou supondo um valor de β pequeno (β observado igual a 0,4) dever-se-ia observar um aumento de β até alcançarmos um patamar onde β seria igual a 1. Assim nossos resultados estão em completo desacordo com a teoria da pseudo-fase. As observações experimentais podem ser reacionalizadas em termo de catálise por transferência de fase, ou em termos de reação do substrato na micela com íons hidróxidos na fase aquosa. Estas duas possibilidades são indistinguíveis e a equação que descreve o processo será ²⁰.

$$k_{\psi m} = \frac{k_{2m} \text{OH}_b}{C_D \bar{V}} + k_{2m/o} \text{OH}_T \quad (28)$$

Os valores calculados para $k_{2m/o}$ foram $(4,44 \pm 1,99) 10^{-2} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$; $(3,68 \pm 0,69) 10^{-2} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ e $(3,43 \pm 0,44) 10^{-2} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ para DDT, DDD e DDM respectivamente.

Uma outra possibilidade de explicar os resultados é as sumir que a concentrações relativamente altas de hidróxido, a ca mada de Stern é "permeável". Isto é, a concentração de íons hidróxidos na fase micelar é controlada pela concentração de íons hidróxido na fase aquosa. Nestas condições a concentração de hidróxido de sódio na camada de Stern pode ser maior do que a concentração de monômeros. O significado teórico disto é que β perde qualquer sentido físico quando ocorre a quebra da teoria da pseudo-fase, o número de "sítios de ligação" conceito intrinsecamente ligado a β também perde o sentido físico, e amen ta proporcionalmente à concentração de hidróxido na água. Esta hipótese tem muita validade a altas concentrações de hidróxido. Por exemplo o desvio da linearidade em plotes de k_{ψ} versus concentrações de hidróxido observado por Rubira²⁰ e Rubio²⁷ em concentrações de hidróxido na faixa de 0,5 a 5 M claramente pode ser explicado devido a este tipo de fenômeno.

Ainda mais a falha da inibição de sais nesta região a altas concentrações de hidróxido de sódio, indica que não existe um número de sítios de ligação limitado, senão uma micela comple tamente permeável a hidróxido de sódio.

CAPITULO IV - CONCLUSÃO

- Micelas de hidróxido de hexadeciltrimetilamônio (CTAOH) catalisam as reações de desidrocloração do DDT e derivados com eficiência catalítica comparável a catálise por micelas de brometo de hexadecildimetil-2-hidroxiethylamônio (CHEDAB), sendo 6 vezes mais efetivo do que o brometo de hexadeciltrimetilamônio.

- O aumento da constante de velocidade experimental em soluções micelares $k_{\psi m}$ em função da concentração de íons hidróxidos discorda da teoria da pseudo-fase.

- O aumento de $k_{\psi m}$ observado pode ser racionalizado em termos de:

- i) Catálise por transferência de fase.
- ii) Reação de um substrato ligado à micela com íons hidróxidos na fase aquosa.
- iii) Assumindo que a camada de Stern é "permeável" a hidróxido de sódio, quando a concentração de NaOH na solução se aproxima da concentração de contraíons na camada de Stern, sendo que nestas condições β perde qualquer significado físico.

BIBLIOGRAFIA

- 1 MENGER, F. M. in " On the structure of micelles" Chem. Res. 12: 111, 1978.
- 2 MUKERJEE, P. in " Micellization, Solubilization and Microemulsions ". Vol. 1, K.L.Mittal, Ed. Plenum Press, New York, 1977.
- 3 CORDES, E. H. in " Reaction Kinetics in Micelles ", Plenum Press, New York, 1973.
- 4 CORDES, E. H.; DUNLAP, R.B. in " Kinetics of Organic Reactions in Micellar Systems " Acc. Chem. Res. 2:329,1969.
- 5 MENGER, F. M.; PORTNOY, C. E. in " On the Chemistry of Reactions Proceeding Inside Molecular Aggregates ". J. Amer. Chem. Soc. 89: 4698 - 703, 1967.
- 6 BUNTON, C.A. in "Micellar Catalysis and Inhibition " Progress in Solid State Chemistry. Vol. 8, Pergamon Press-Oxford & New York, 1973.
- 7 BEHME, M.T.A.; CORDES, E. H. " Secondary Valence Force Catalysis. I. Kinetics of Schiff Base Hydrolysis in the Presence of Micelle - Forming Detergents." J. Amer. Chem. Soc., 87: 260, 1965.
- 8 BUNTON, C. A.; FENDELER, E. J.; SEPULVEDA, L. and YANG, K. U. in " Micellar Catalyzed Hydrolysis of Nitrophenyl Phosphates." J. Amer. Chem.Soc. 90: 5512, 1968.
- 9 BUNTON, C. A. " Micellar Catalysis and Inhibition " Chim. Industr., 60: 20, 1978.

- 10 ROMSTED, L. S.; CORDES, E. H., in " Secondary Valence Force Catalysis. VII. Catalysis of Hydrolysis of p-Nitrophenyl Hexanoate by Micelle-Forming Cationic Detergents". J. Am. Chem. Soc., 90: 4404, 1968
- 11 BEREZIN, I. V.; MARTINEK, K.; YATSIMIRSKII, A.K. in " Physico - chemical Foudations of Micellar Catalysis". Russ. Chem. Rev. (Usp. Khim), 42: 787, 1973.
- 12 MARTINEK, A.K., YATSIMIRSKII, A.K., LEVASHOV, A.V. and BEREZIN, I. V. in " Micellization, Solubilization and Micro-emulsions". K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, vol.2, pag. 487, 1977
- 13 ROMSTED, L.S. "Ph. D. Thesis", Indiana University, 1975.
- 14 ROMSTED, L.S. in " Micellization, Solubilization and Micro-emulsions ". K.L. Mittal, Ed. Plenum Press, New York, vol.2, pag. 507, 1977.
- 15 BUNTON, C.A. " Reaction Kinetics in Aqueous Surfactant Solutions ". Sci. Eng., 20: 1-56, 1979.
- 16 FUNASAKI, N. in " Micellar Effects on the Kinetics and Equilibrium of Chemical Reactions in Salt Solutions". J. Phys. Chem., 83:1998, 1979.
- 17 QUINA, F.H.; CHAIMOVICH, H. in " Ion Exchange in Micellar Solutions. J. Phys. Chem., 83:1844, 1979.
- 18 SCHWINGEL, E.W. em " Catálise Micelar da reação de decomposição oxidativa do dicofol em meio alcalino ". Florianópolis 1979. (Mestrado em Ciências) U.F.S.C.
- 19 NEVES, A. " Catálise Micelar específica numa reação de eliminação." 1980 (Mestrado em Ciências) U.F.S.C.
- 20 RUBIRA, A. F. em "Catálise Micelar da degradação de Pesticidas da família do DDT." 1980 (Mestrado em Ciências) UFSC.

- 21 NOME, F.; RUBIRA, A.F.; FRANCO, C. and IONESCU, L.G. in " Limitations of the Pseudophase Model of Micellar Catalysis. The dehydrochlorination of DDT and Some of its derivatives." J. Phys. Chem. 86:000, 1982
- 22 RUBIO, D.A.R. em "Estudos do efeito salino sobre a hidrólise do p-nitrofeniletilfosfato de Lítio na presença de micelas a concentrações altas de hidróxido de sódio" 1981 (Mestrado em Ciências) U.F.S.C.
- 23 BUNTON, C.A. in " Tests of pseudophase model of micellar catalysis: Its partial failure" J. Am. Chem. Soc. 101: 5, 1979.
- 24 STIGTER, D. in " Micelle formation by ionic surfactants. II. Specificity of head groups, micelle structure. J. Phys. Chem., 78:2480, 1974.
- 25 EVANS, H.C. in " Alkyl Sulphates. Part I. Critical Micelle Concentrations of the Sodium Salts". J. Chem. Soc., 579, 1956.
- 26 ANDERSON, J.E. and TAYLOR H. "The effects of temperature on the critical Micelle Concentration of alkyl α -picolinium bromides " J. Pharm. Pharmac., 22: 523 - 530, 1970.
- 27 BUNTON, C.A. and SEPULVEDA L. in " Micellar Catalyzed Dephosphorylation The Role of Hydrophobicity of the Nucleophile " Israel J. of Chemistry, 18: 298-303 , 1979.
- 28 BUNTON , C.A. and ROMSTED, L.S. Journal of the American Chemical Society 102:11, 1980.

- 29 BUNTON, C.A.; FRANKSON J. and ROMSTED L.S. in "Reaction of p-Nitrophenyl Diphenyl Phosphate in Cetyltrimethyl ammonium Fluoride. Apparent Failure of the Pseudophase Model for Kinetics" J. Phys. Chem. 84:2607 1980.
- 30 SCHWINGEL, E.W.; IONESCU, L.G. and NOME, F. in "Micellar effects of the base catalyzed oxidative cleavage of a carbon-carbon bond in 1,1-bis(p-chlorophenyl)-2,2,2-trichloro ethanol" J. Org. Chem., 45:705, 1980.
- 31 LAPINTE, C. and VIOUT, P. Catalyse micellaire -I. Etude de la réactivité in milieu micellaire a l'aide de reactions compétitives". Tetrahedron, 35:1931, 1979.
- 32 IONESCU, L.G. e RUBIO, D.A.R. em "Hidrolise de esteres de fosfato na presença de micelas e concentrações altas de hidróxido de sódio". Arquivo de Biologia e Tecnologia., Vol 24 (1), cl2, 77, 1981
- 33 IONESCU, L.G. e RUBIO, D.A.R. em "Efeitos salinos sobre a catálise micelar da hidrólise de ésteres de fosfato a concentrações altas de hidróxido de sódio". Supl. Ciência e Cultura. 33 (7), 98-D. 2.4, 1981
- 34 INCZEDY, J. in "Analytical Applications of Ion Exchange ". Pergamon, New York, 1966.
- 35 EWING. G.W. em "Metodos Instrumentais de Análise Química". Editores Edgard Blücher LTDA. Vol.1 1972.
- 36 SADTLER RESEARCH LABORATORIES INC. n° 47 UV.
- 37 SADTLER RESEARCH LABORATORIES INC. n° 5898 UV.
- 38 SADTLER RESEARCH LABORATORIES INC. n° 10847 UV.

- 39 FENDLER, J.H. and FENDLER, E.J. in "Catalysis in micellar e
macromolecular systems" Academic Press, New York ,
1975.
- 40 OHLWEILER, O.A. "Fundamentos de Análise Instrumental"
Livros Técnicos e Científicos Editora. 1981.
- 41 PASTO, D.J. & Johnson, C.R. "Determinación de estruturas
orgánicas" Editora Reverté, S.A. 1972.
- 42 SEPÚLVEDA, L., BARTET, D., GAMBOA, C. "Association of Anions to
Cationic Micelles" J.Phys.Chem. 84: 272-275, 1980.